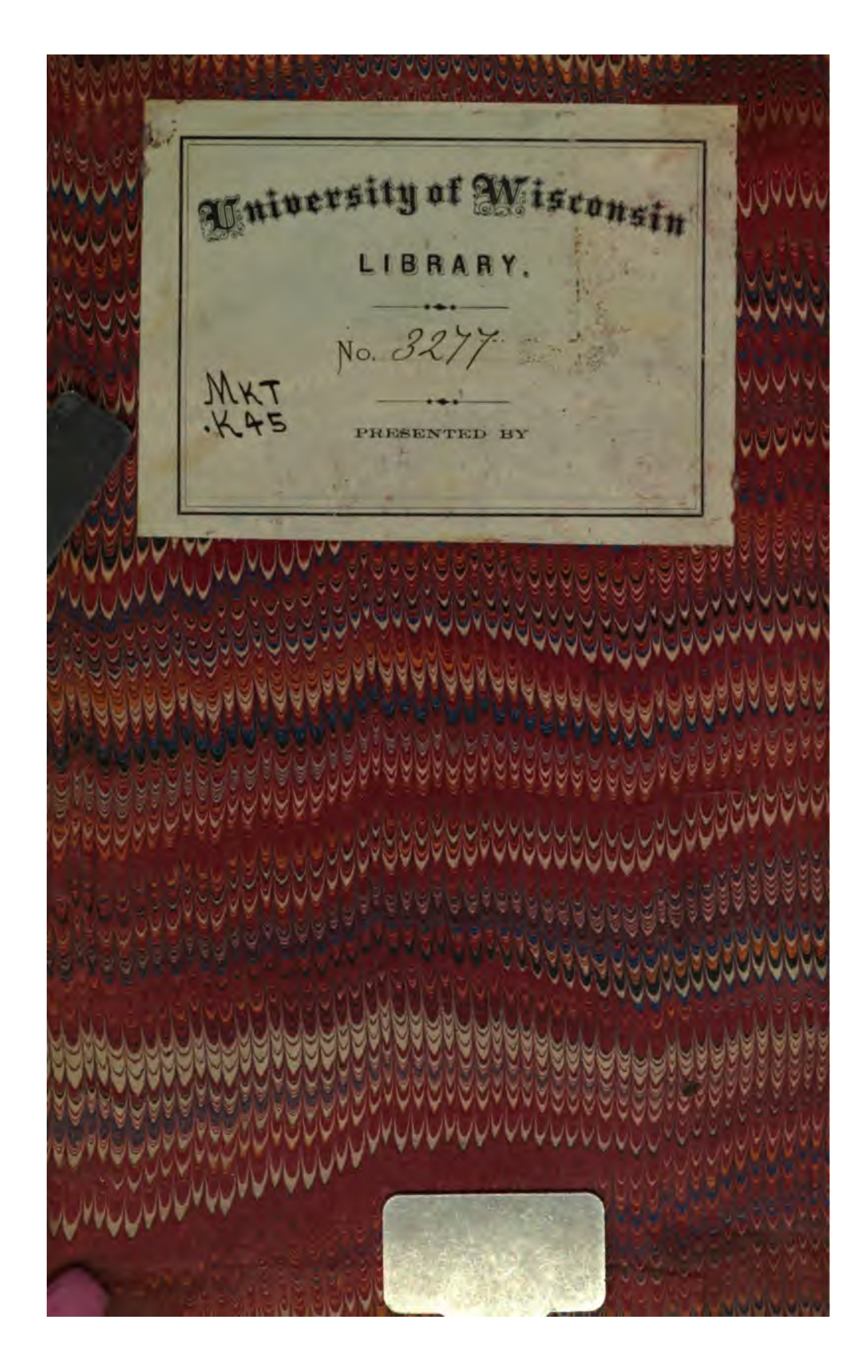
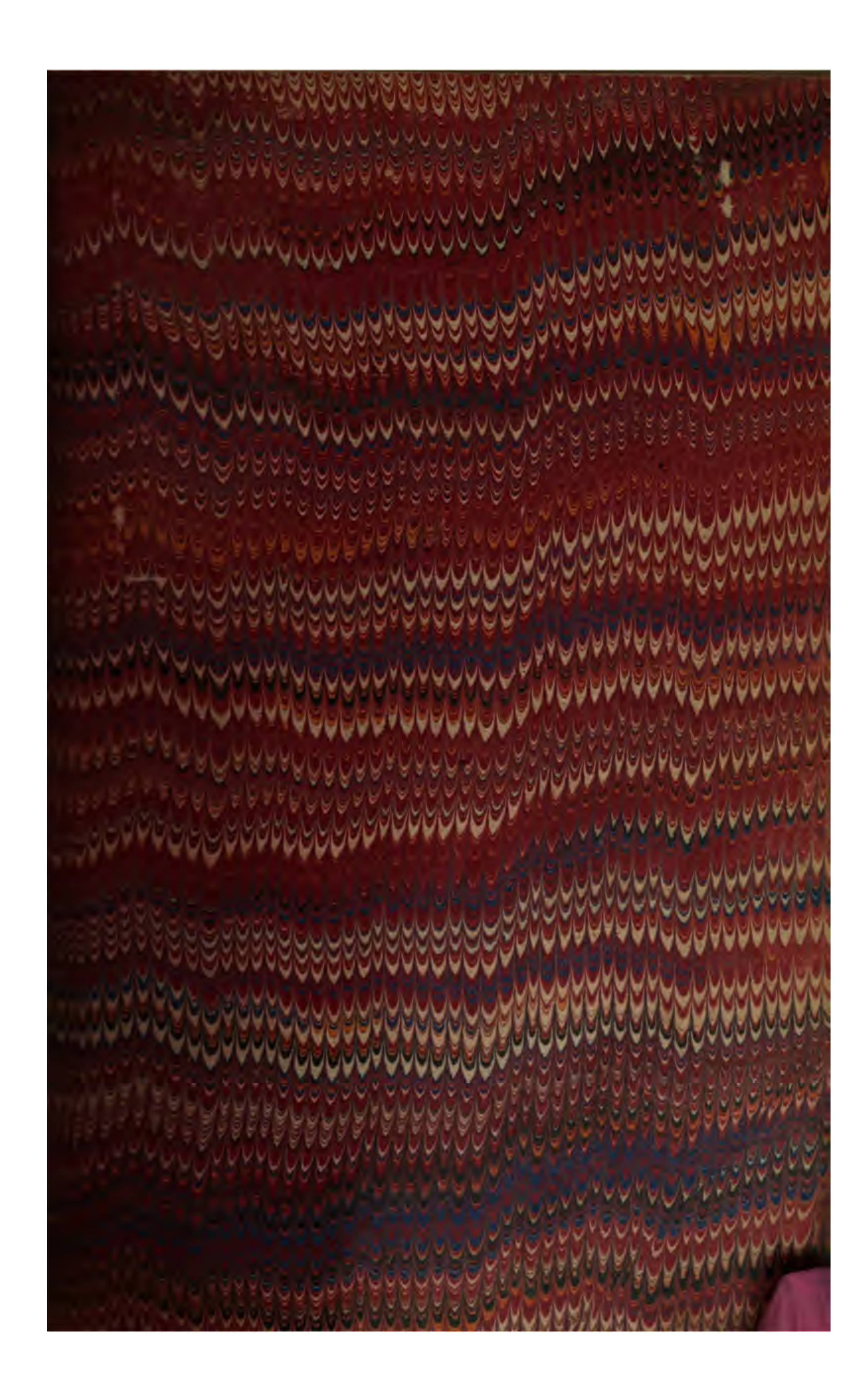
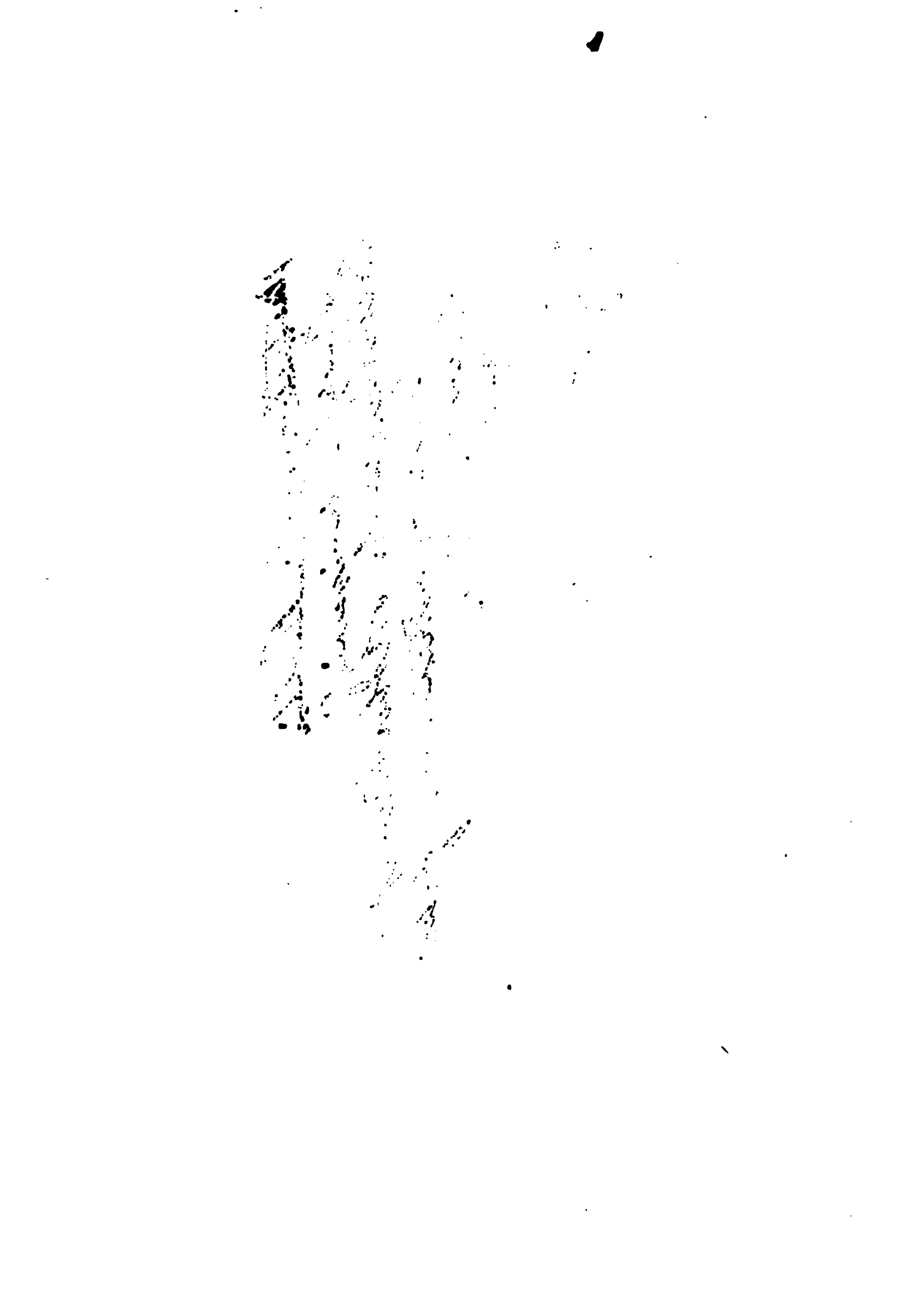
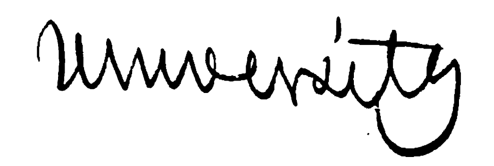




University of Wisconsin
LIBRARY.
No. 3277
MKT
.K45
PRESENTED BY







METALLURGISCHE

PROBIRKUNST

ZUM

GEBRAUCHE BEI VORLESUNGEN UND ZUM SELBSTSTUDIUM.

VON

BRUNO KERL,

PROFESSOR AN DER KÖNIGLICH HANNOVERSCHEN BERGAKADEMIE ZU CLAUSTHAL.

MIT 8 LITHOGRAPHIRTEN TAFELN.

LEIPZIG.

VERLAG VON ARTHUR FELIX.

1866.

Herrn

Carl August von Linsingen,

Berghauptmann des Harzes, Commandeur des Königl. Hannoverschen Guelphenordens,

ehrerbietigst gewidmet

vom

Verfasser.

Vorwort.

Diese Schrift soll Anleitung zur quantitativen Untersuchung von Erzeugnissen des Bergbau- und Hüttenbetriebes auf die darin enthaltenen technisch nutzbaren Stoffe nach bewährten Methoden geben. Wo hierzu der gewöhnliche dokimastische, trockne Weg nicht ausreicht, sind aus der grossen Anzahl mass- und gewichtsanalytischer, nasser Proben nur wirklich empfehlungswerthe und thunlichst einfache ausgewählt.

Die detaillirte Beschreibung der Manipulationen, Werkzeuge, Apparate etc. des Probirers wird für das Selbststudium nicht unwillkommen sein und die Wahl des metrischen Masses für die beigefügten Figuren bedarf bei den Bestrebungen der Neuzeit dafür gewiss keiner Rechtfertigung. Kommen bei Gewichtsangaben, was nicht ganz zu vermeiden war, andere als solche nach Grammgewicht vor, so sind sie doch auf dieses bezogen.

Möge dieser Schrift gleich freundliche Aufnahme zu Theil werden, wie sie meine frühere Bearbeitung der BODEMANN'schen Anleitung zur berg- und hüttenmännischen Probirkunst gefunden hat.

Clausthal, im Mai 1866.

B. Kerl.

Inhaltsverzeichniss.

Einleitung.

Allgemeiner Theil

der metallurgischen Probirkunst.

I. Abschnitt.

Operationen des Probirers.

1. Kapitel.

Mechanische Arbeiten des Probirers.

A. Probenehmen und Zurichten des Probirgutes.

Seite

1. Kapitel.

Vorrichtungen zur Erzeugung höherer Temperaturen (Probiröfen).

Seite

1. **Kapitel.**

Reagentien auf trocknem Wege.

2. **Kapitel.**

Reagentien auf nassem Wege.

A. Reagentien zu gewichtsanalytischen Proben.

B. Reagentien zu massanalytischen Proben.

Specieller Theil.

der metallurgischen Probirkunst.

I. Blei.

I. Abschnitt.

Geschwefelte Erze und Producte.

1. Kapitel.

Geschwefelte Substanzen ohne wesentliche Mengen fremder Schwefelmetalle und ohne ein Uebermass von Erden.

Seite

I. Abschnitt.

Trockne Proben.

1. Kapitel.

Deutsche Kupferprobe.

2. Kapitel.

Englische oder cornische Kupferprobe.

2. Kapitel.

Probeschmelzen im Grossen.

Seite

II. Abschnitt.

Nasse Proben.

2. Kapitel.

Nasse Proben.

IV. Silber.

I. Abschnitt.

Proben für nichtlegirte Substanzen.

1. Kapitel,

Ansiede- oder Eintränkprobe.

Seite

2. Kapitel.

Tiegelschmelzprobe mit Blei oder Bleiglätte.

3. Kapitel.

Combinirte Blei- und Silberprobe.

II. Abschnitt.

Proben für silberhaltige Legirungen.

1. Kapitel.

Trockne Probe für kupferhaltiges Silber.

(Münz-, Fein-, Barren-, Billonprobe.)

2. Kapitel.

Nasse Probe für kupferhaltiges Silber nach Gay-Lussac.

V. Gold.

Seite

I. Abschnitt.

Goldhaltige nichtlegirte Substanzen.

I. Kapitel.

Mechanische Goldprobe durch Verwaschen.

2. Kapitel.

Trockne Proben.

3. Kapitel.

Combinirte trockne und nasse Proben.

II. Abschnitt.

Goldhaltige Legirungen.

1. Kapitel.

Legirungen von Gold und Silber oder von Gold, Silber und Kupfer.

Seite

VII. Eisen.

1. Kapitel.

Trockne Eisenproben.

2. Kapitel.

Nasse Eisenproben.

VIII. Kobalt.

1. Kapitel.

Proben auf Kobaltoxyd.

Seite

1. Kapitel.

Trockne Proben.

2. Kapitel.

Nasse Proben.

XIII. Antimon.

1. Kapitel.

Proben auf Antimonium crudum.

2. Kapitel.

Proben auf metallisches Antimon.

XIV. Arsen.

1. Kapitel.

Proben auf metallisches Arsen.

2. Kapitel.

Proben auf arsenige Säure.

3. Kapitel.

Proben auf Arsensulphuride.

XV. Schwefel.

XVI. Mangan.

XVII. Chrom.

XVIII. Uran.

XIX. Brennmaterialien.

XX. Alaunprobe.

Nachträge.

Anhang.

Repertorium der Figurentafeln.

Taf. I. Fig. 1—18.

Taf. II. Fig. 19—26.

Taf. III. 27—40.

Taf. IV. Fig. 41—60.

Taf. V. Fig. 61—69.

Taf. VI. Fig. 70—126.

Taf. VII. Fig. 127—150.

NB. Die in die Figuren eingeschriebenen Massen sind, wenn kein **Komma vorhanden**, Millimeter und bei einem solchen, Meter. — Im Texte **bezeichnet M.** Meter, Cm. Centimeter und Mm. Millimeter.



Einleitung.

§. 1. Metallurgische Probirkunst und deren Hülfswissenschaften. Die metallurgische Probirkunst oder Dokimasie[1]) lehrt die quantitative Untersuchung von Erzeugnissen des Bergbau- und Hüttenbetriebes auf diejenigen Bestandtheile, welche als technisch wichtig im Grossen daraus gewonnen werden. Die Resultate dieser Untersuchungen benutzt man zur Festsetzung des Werthes eines Erzes oder Hüttenproductes, zur Erkennung der Reinheit der ausgebrachten Metalle und ihrer Verbindungen, sowie des Schmelzverhaltens des Probirgutes überhaupt, zur Controlirung des Metallausbringens im Grossen u. drgl. m.

Zweck der Probirkunst.

Eine dokimastische Probe ist um so vorzüglicher, ein je vollständigeres Ausbringen reiner Metalle sie gestattet, je mehr Proben in kürzester Zeit selbst bei beschränkten Kenntnissen des Ausführenden sich anstellen lassen und je allgemeiner sie bei der verschiedensten Beschaffenheit der Probesubstanz anwendbar ist, ohne dass die ungefähre Zusammensetzung derselben vorher bekannt sein muss.

Trockne Proben.

Der Probirer bedient sich bei seinen Arbeiten, wenn es irgend angeht, des einfacheren und rascher zum Ziele führenden trocknen Weges und sucht dann nicht selten bei der Ausscheidung der nutzbaren Stoffe die dafür im Grossen angewandten oder anzuwendenden hüttenmännischen Operationen im

1) Von δοκιμάζειν, erproben. Während deutsche Metallurgen das Wort Dokimasie in der Bedeutung von Probirkunst gebrauchen, so hat man in Frankreich für letztere den Namen l'art de l'essayeur und giebt der Dokimasie die weitergehende Bedeutung der gesammten technischen, namentlich aber der für Berg- und Hüttenleute interessanten Mineralanalyse, wofür die neuerdings erschienene Dokimasie von Rivot ein Beleg ist.

Kleinen nachzuahmen, um gleichzeitig Winke über das Schmelzverhalten der Substanzen, die richtige Wahl der Zuschläge, das Ausbringen etc. zu erhalten.

Zur Erzielung möglichst genauer Resultate bedarf es, neben besonders chemischen und mineralogischen Kenntnissen, einer fleissigen Uebung im Manipuliren, sowie eines genauen Studiums der Wirkungweise der Apparate, Reagentien etc.

Nasse Proben.

Giebt der trockne Weg bei flüchtigen oder leicht verschlackbaren Metallen, bei mannichfach zusammengesetzten Verbindungen derselben etc. keine hinreichend genauen Resultate, so muss der Probirer den nassen Weg zu Hülfe nehmen und einfache gewichtsanalytische, volumetrische oder colorimetrische Bestimmungen in den Bereich der Probirkunst ziehen.

Analyt. chem. Proben.

Während nun der Analytiker sämmtliche Bestandtheile einer Verbindung quantitativ auf nassem Wege bestimmt und dabei kein Mittel und keine Zeit scheut, um die möglichst genauen Resultate zu erhalten, so ermittelt der Probirer in der zu untersuchenden Substanz nur die technisch nutzbaren Metalle, welche im Grossen ausgebracht werden sollen, und zwar mit den einfachsten Hülfsmitteln auf trocknem oder nassem Wege in kürzester Zeit. Unter diesen Umständen können die dokimastischen Erfolge den analytisch-chemischen hinsichtlich der Sicherheit und Genauigkeit nachstehen (Bleiproben, Kupferproben etc.), jedoch ist auch der umgekehrte Fall möglich oder die Resultate sind gleich genau (Kobalt- und Nickelproben, Bestimmung geringer Silbermengen durch Abtreiben etc.).

Volumetr. Proben.

Die massanalytischen, volumetrischen oder Titrirproben bezwecken die quantitative Bestimmung eines Körpers durch Lösungen, welche ein bestimmtes Quantum Reagens in einem gewissen Volumen enthalten und deren verbrauchte Menge in graduirten Röhren (Büretten, Pipetten) gemessen wird. Wegen ihres bestimmten Gehaltes an Reagens (Titre) nennt man die Lösungen titrirte oder Normallösungen.

Derartige Proben sind auf manchen Hüttenwerken an die Stelle der trocknen Proben getreten, weil sie ohne grössern Zeitaufwand genauere Resultate geben. Es geht dabei aber der Vortheil der trocknen Proben verloren, dass man aus den Schmelzerscheinungen im Kleinen Schlüsse auf die im Grossen zu erwartenden machen kann; auch erfordern die Titrirproben mehr theoretische Kenntnisse abseiten des Probirers, man wägt dabei das auszubringende Metall nicht direct, sondern berechnet dessen

Gehalt aus der Zersetzung der Stoffe, wobei das Resultat in unrichtiger Weise ändernde Substanzen vorhanden sein können, von deren Existenz man nicht immer eine Anzeige hat.

Colorimetrische Proben.

Namentlich für geringe Metallgehalte, welche sich auf trocknem Wege gar nicht oder nur unvollständig bestimmen lassen, wendet der Probirer wohl colorimetrische Proben an, welche darauf beruhen, dass eine durch den zu ermittelnden Körper gefärbte Lösung bei gleichem Volum um so intensiver erscheint, je mehr von ersterem darin vorhanden ist. Stellt man sich nun gleich grosse Volumina Lösungen mit verschiedenem, aber bestimmtem Metallgehalte her und thut diese mehr oder weniger intensiv gefärbten Flüssigkeiten (Muster- oder Normallösungen) in Gläser von gleicher Form und Grösse, so lässt sich die Farbenintensität der von einer aufgelösten Probe erhaltenen Flüssigkeit durch Verdünnung mit Wasser so normiren, dass sie, ins Probeglas gethan, mit einer der Musterflüssigkeit gleich ist. Aus dem gemessenen Volumen der Probeflüssigkeit und dem bekannten Gehalt der Musterflüssigkeit kann die Menge Metall im angewandten Probirgut berechnet werden (HEINE'sche Kupferprobe). Durch passende Modification lässt sich dieses Verfahren auch zur Ermittelung grösserer Metallgehalte anwenden (Kupferproben von JACQUELIN, v. HUBERTS und MÜLLER).

Löthrohrprobirkunst.

Da die Anwesenheit gewisser Substanzen im Probirgut auf die Auswahl der Probirmethode oder den Ausfall des Proberesultates einen wesentlichen Einfluss ausüben kann, so leistet dem Dokimasten zur Auffindung solcher Substanzen das Löthrohr die wesentlichsten Dienste; bei hinreichender Geübtheit im Gebrauche dieses Instrumentes führt es, namentlich wenn nicht viel Proben anzustellen sind, in vielen Fällen zur Ersparung an Zeit und Materialaufwand oder zur Erlangung genauerer Resultate, wenn die Metallgehalte statt nach gewöhnlichen dokimastischen Methoden nach PLATTNER's Vorschriften quantitativ vor dem Löthrohre bestimmt werden.

Geschichtliches.

Der Ursprung der Dokimasie lässt sich eben so wenig nachweisen, als die anfängliche Entwicklung des Hüttenwesens. Die ersten Aufzeichnungen von älteren Vorschriften für die Probirer finden sich in

G. AGRICOLA. de re metallica. Libr. XII. Basil. 1546. Uebersetzt von E. LEHMANN. Freiberg 1812.

Literatur.

Zum Studium der Probirkunst und ihrer Hülfswissenschaften empfehlen sich unter anderen nachstehende Schriften:

Probirkunst.

1. Literatur über Probirkunst.

Ausser den älteren Schriften von Agricola (1546), Fachsen (1567), Erker (1629), Beuther (1717), Schlüter (1738), Barba (1749), Gellert (1755), Cramer (1774), Sage (1782), Gmelin (1786) und Vauquelin-Wolf (1800) sind zu nennen:

Ch. F. Hollunder, Versuch einer Anleitung zur mineralurgischen Probirkunst. 3 Thle. Nürnberg 1826.

P. Berthier, Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie, deutsch von C. Kersten. 2 Thle. Leipzig 1836.

C. F. Plattner, Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst. Freiberg 1849.

Th. Bodemann's Anleitung zur berg- und hüttenmännischen Probirkunst. Umgearbeitet und vervollständigt von B. Kerl. Clausthal 1857.

Dr. C. Hartmann, die Probirkunst. 3. Auflage. Weimar 1863.

Mitchell, manual of practical assaying. 2 Ed. London 1853.

Bemerkenswerthe Beiträge zur Probirkunst finden sich auch in nachstehenden metallurgischen Werken:

Karsten, System der Metallurgie. Berlin 1831. Bd. II.

Wehrle, Lehrb. d. Probir- u. Hüttenkunde. Wien 1841.

Kerl, Handbuch d. metallurg. Hüttenkunde. Freiberg u. Leipzig 1861—1865 Bd. 1—4.

Plattner-Richter, Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. 2 Bde. Freiberg 1863.

Analyt. Chemie.

2. Literatur über analytische Chemie.

Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. 5. Aufl. Braunschweig 1862.

Rammelsberg, Anfangsgründe der quant. mineralogisch- und metallurgisch-analytischen Chemie. 2. Aufl. Berlin 1863.

Rose's Handbuch der analytischen Chemie, nach des Verf. Tode herausgegeben von Finkener. Leipzig 1864 u. 1865. 2 Bde.

Wöhler, die Mineralanalyse in Beispielen. Göttingen 1861.

Richter, Leitfaden zum Unterricht in der quant. analyt. Chemie. Freiberg 1853.

Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. 3. Auflage. Leipzig 1865.

Rivot, Handbuch der analytischen Mineralchemie. Uebersetzt und mit Anmerkungen versehen von A. Remelé. Bd. 1. Paris und Leipzig 1863.

Für die Zusammensetzung der Mineralien ist das wichtigste Werk:

Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie. Leipzig. Verlag von W. Engelmann. 1860.

Massanalyse.

3. Literatur über Massanalyse.

Schwarz, prakt. Anleitung z. Massanalyse. 2. Aufl. Braunschweig 1853.

Mohr, Lehrbuch der chemisch analytischen Titrirmethode. 2. Aufl. Braunschweig 1862.

Schwertfeger, Massanalyse. Regensburg 1857.

Dr. Hugo Beering, kurze Anleit. z. Ausführung massanalyt. Untersuchungen. Leipzig bei A. Barth.

Löthrohrprobiren.

4. Literatur über Löthrohrprobiren.

Berzelius, die Anwendung des Löthrohrs. 4. Aufl. Nürnberg. 1844.

Scheerer, Löthrohrbuch. 2. Aufl. Braunschweig 1857.

KERL, Leitfaden bei qual. und quant. Löthrohr-Untersuchungen. Clausthal 1862.

C. F. PLATTNER's Probirkunst mit dem Löthrohre. 4. Aufl. Herausgegeben von TH. RICHTER. Leipzig 1865.

§. 2. Eintheilung der metallurgischen Probirkunst. Diese Disciplin zerfällt in einen allgemeinen und einen speciellen Theil. Der erstere handelt von den Operationen des Probirers, den Probirapparaten und Geräthschaften, den Probirgefässen, den Probirreagentien und der Einrichtung von Probirlaboratorien; der specielle Theil lehrt die praktische Ausführung der quantitativen dokimastischen Proben und ihre Theorie kennen.

Eintheilung der Probirkunst.

Zur Prüfung der bei diesen Proben ausgebrachten Metalle auf Verunreinigungen giebt besonders BOLLEY's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen (S. 4) Anleitung.

Allgemeiner Theil
der
metallurgischen Probirkunst.

Inhalt.

§. 3. Inhalt des ersten Theiles. Dieser Theil wird von den mechanischen und chemischen Operationen des Probirers, den Probiröfen und sonstigen Erwärmungsapparaten, den Probirgefässen, den Instrumenten und sonstigen Geräthschaften, sowie von den Probirreagentien und der Einrichtung von Probirlaboratorien handeln.

I. Abschnitt.

Operationen des Probirers.

Eintheilung d. Operat.

§. 4. Allgemeines. Die beim Probiren vorkommenden Operationen sind theils mechanischer Natur (Probenehmen, Zurichten des Probirgutes, Wägen, Beschicken etc.), theils chemischer und werden in letzterem Falle entweder auf trocknem Wege (Rösten, Schmelzen, Sublimiren, Destilliren) oder auf nassem Wege (Auflösen, Herstellung von Normalflüssigkeiten, Fällen etc.) ausgeführt. Stets muss dabei die grösste Genauigkeit, Ordnung und Reinlichkeit beobachtet werden, damit man ohne Zeitverlust der Wahrheit möglichst nahe kommende Resultate erhält. Um eine Controle über die Richtigkeit derselben zu haben, fertigt man die Proben mindestens zweifach an. Da aber selbst die besten Probirmethoden (wegen Flüchtigkeit, Verschlackbarkeit etc. der Metalle) keine völlig mathematische Schärfe geben, so müssen stets kleine Differenzen in ihren Re-

Angabe der Probirresultate.

sultaten bis zu gewissen Grenzen zugelassen werden. Die Grösse derselben richtet sich hauptsächlich nach der gewählten Probirmethode, nach der Natur des auszubringenden Metalles und nach der Zusammensetzung und Reichhaltigkeit der Probesubstanz, und pflegen auf den verschiedenen Hüttenwerken dem entsprechend normirte, durch die Erfahrung sanctionirte Vorschriften über die zulässigen Differenzen befolgt zu werden. Letztere müssen, wenn sie die erlaubte Grenze übersteigen, vor der definitiven Gehaltsangabe zu einem technischen oder kaufmännischen Gebrauche entweder durch Wiederholung der Probe oder bei in seiner Zusammensetzung sehr ungleichmässigem Probirgut durch Nehmen des arithmetischen Mittels aus einer grössern Anzahl Proben ausgeglichen werden (z. B. bei Silberproben). Auch hierüber existiren auf den verschiedenen Hüttenwerken behufige Vorschriften [1]), welche an den betreffenden Stellen mitgetheilt werden sollen.

Es müssen die Angaben des Probirers allgemein verständlich sein und nöthigenfalls Bemerkungen über das gewählte Probirverfahren enthalten. Desgleichen ist besonders zu bemerken, wenn etwa (ein nur noch selten vorkommendes Verfahren) durch Nichtangabe des vollen gefundenen Metallgehaltes den Hüttenwerken ein Remedium, d. h. eine Vergütung für unvermeidliche Metallverluste gewährt werden soll. Es pflegen in solchem Falle über die Grösse des Metallabzuges locale Bestimmungen oder Gewohnheiten vorhanden zu sein.

Bei Anstellung von vielen Proben ähnlicher Art werden die Gehaltsangaben in mit Rubriken vorgerichtete Formulare (Probenzettel, Probenscheine, Wardeinscheine) eingetragen und dieselben behuf Bezahlung der Erze nach Taxen [2]) oder beim Hüttenbetrieb zum Anhalten genommen.

---

1) Siehe z. B. Freiberger Jahrb. 1855. S. 119. — Kerl, Oberharzer Hüttenprozesse. 1860.

2) Erztaxen in Freiberg: Freiberg. Jahrb. 1855. S. 119; 1864; Lohse, Tafeln über den Betrag der Bezahlung für die in jeder vorhandenen Quantität Erzes enthaltenen Metalle an Silber, Blei, Kupfer, Nickel und Kobalt. Freiberg 1858. — Schemnitz: Kraus, Jahrb. 1854. S. 78. — Przibram: Oestr. Ztschr. 1856. Nr. 11. — Müsen: Preuss. Ztschr. 1862. Bd. 10. S. 178. — Waleser Kupferhütten: Le Play, Beschreib. d. Wales. Kupferhüttenprozesse, deutsch v. Hartmann. 1851. S. 20; Allg. B. u. h. Ztg. 1859. Nr. 1. — Marseille: Bullet. de la soc. de l'industr. minér. I. 94. — Formeln zur Ermittelung des Erzwerthes von Banto: Oestr. Ztschr. 1855. Nr. 58, 1856. Nr. 39; von Vogler: B. u. h. Ztg. 1865. S. 13.

Die Tabelle III. im Anhange weist die Einrichtung solcher Probenscheine auf verschiedenen Hüttenwerken nach.

---

1. Kapitel.

Mechanische Arbeiten des Probirers.

A. Probenehmen und Zurichten des Probirgutes.

Nehmen richtiger Durchschnittsproben.

§. 5. Allgemeines. Soll das Resultat des Probirens Vertrauen verdienen, so muss die kleine Menge Probirgut, von welcher man zur Probe einwiegt, möglichst genau die Zusammensetzung der grösseren Menge haben. Die Schwierigkeiten beim Probenehmen steigen im Allgemeinen mit der Grösse und Ungleichartigkeit der Masse und können zuweilen so gross sein (z. B. bei Metall-, Stein- oder Speisetheile einschliessenden Schlacken; namentlich Kupferschlacken), dass das Auge des Empirikers ihren Metallgehalt durch Taxiren richtiger bestimmt, als die Probe auf trocknem oder nassem Wege angiebt.

Methoden des Probenehmens.

Je nachdem das vorliegende Material aus Metallen, Metalllegirungen, Erzen oder Hüttenproducten in verschiedenem Aggregatzustand besteht, weicht die Art des Probenehmens ab. Letzteres geschieht bei Erzen auf Hütten entweder von den Haufwerken, nachdem dieselben bereits dem Volumen (z. B. Eisensteine) oder dem Gewicht nach (Blei-, Kupfer-, Silbererze) übernommen sind oder bei Schliegform der Erze während des postenweisen Verwiegens.

Verschiedene Methoden.

§. 6. Probenehmen von Substanzen, welche weder Metalle, noch Metalllegirungen sind. Das Verfahren dabei weicht ab, je nachdem das Material in Stücken oder als Pulver (Schlieg) vorliegt oder flüssig ist.

Stückproben.

I. Probenehmen von Stücken.

1) Bei Haufwerken von ziemlich gleichmässiger Zusammensetzung (z. B. von manchen Eisenerzen) nimmt man

a) von vielen Stellen der Peripherie und auch aus der Mitte, indem man an verschiedenen Puncten eingräbt, bis zu mehreren Centnern Probe, zerkleint die Masse durch Zerklopfen, Pochen oder Walzen gröblich, formirt daraus auf einer reinen Unterlage einen konischen Haufen, halbirt oder viertheilt denselben, stürzt nach weiterer Zerkleinerung die Hälfte davon oder 2 entgegenge-

setzte Viertel abermals zu einem kegelförmigen Haufen auf und fährt mit der Zerkleinerung und Verjüngung fort, bis man ein kleines zum Probiren hinreichendes Quantum, etwa $^1/_2$—1 Pfd. ($^1/_4$—$^1/_2$ Kil.) erhalten hat. Die letzten Zerkleinerungen können im Mörser oder in Reibschalen vorgenommen werden.

b) Beim Verwägen der Erze wird von jeder Abwage ein Stück genommen, die von einem Posten gesammelten Stücke in einem Mörser gröblich zerstossen, zu einem Haufen aufgestürzt und dieser verjüngt. (Oberharzer Kupferkies.)

c) Von Schlacken und Lechen nimmt man wohl, während sie der Hüttenprozess erzeugt, von jedem Abhub oder Abstich ein nahezu gleichgrosses Stück, sammelt die Stücke (z. B. von einer Schicht oder Tagesarbeit); zerkleinert das Haufwerk und erzielt daraus durch Verjüngung in vorhinniger Weise das Probemehl.

In speisehaltigen Lechen findet sich nach MARKUS[1]) das Silber ungleichmässig vertheilt und nach oben hin mehr concentrirt, weshalb es sich empfiehlt, von den gut zerkleinten Lechen eine grössere Partie (von 50 Ctr. grossen Posten etwa 5 Ctr.) zu nehmen, diese feinzustampfen und dann zu verjüngen.

2) Bei Haufwerken von ungleichmässiger Zusammensetzung.

a) Haben die Stücke nahe gleiche Korngrösse und sind sie hinreichend zerkleint, so stürzt man dieselben zu pyramidalen Haufen mit grosser Basis, von 30—40 Cm. Höhe, auf. Bei ungleicher Korngrösse und zu grobem Korn werden die Erze zuvor unter Poch- oder Walzwerken um so mehr zerkleint und durch entsprechende Rätter geworfen, je werthvoller sie sind. So werden z. B. auf den grossen Erzniederlagen zu Swansea in Südwales Kupfererze und silberfreie Kupfersteine bis Nussgrösse (2 Cm.), gold- und silberhaltige Erze oder Leche aber bis zu Bohnen- und Linsengrösse oder selbst zu grobem Pulver zerkleint. Man legt nun durch den Haufen zwei sich kreuzende, etwa 20—30 Cm. breite Gräben, wodurch 4 Abtheilungen entstehen, nimmt von jeder Abtheilung an den vom Graben begrenzten 4 Enden eine Schaufel voll von unten bis oben hin heraus, wirft alle 16 Proben zusammen, zerkleinert dieselben weiter, formirt daraus einen neuen Haufen, den man in 4 Theile theilt, nimmt davon die zwei gegeneinander überliegenden Theile weg, vermengt die

1) Oestr. Ztschr. 1855. S. 394; 1856. S. 105.

beiden zurückbleibenden abermals, formirt daraus einen neuen Haufen und fährt mit dessen Verjüngung in angegebener Weise fort. Bei diesem in Swansea[1]) üblichen Verfahren theilt man Erzhaufen unter 100 Ton. Gewicht (à 20 Ctr.) nur in 4 Theile, grössere aber in mehr, desgleichen werthvollere Producte (Kupferstein) in 6 und mehr Abschnitte, wenn die Haufen nicht zu klein sind. Je ungleichmässiger die Metalle, z. B. gediegen Silber oder Gold, in den Erzstücken vertheilt sind, um so grössere Quantitäten (bis 40—60 Ctr.) Probe müssen von dem vorliegenden Haufwerk genommen werden.

b) Hat man Gründe, Erze von ungleicher Korngrösse nicht in vorhinniger Weise auf ein gleiches Korn zu bringen, so legt man durch den Mittelpunct des Haufens zwei sich kreuzende Schräme, formirt aus dem Genommenen abermals einen flachen Haufen, nimmt in derselben Weise Probe durch Kreuzung und wiederholt dies so lange, bis man etwa 1—1½ Ctr. Probirgut erhalten hat. Dieses wird dann in einem Mörser zerkleinert, wieder zu einem flachen Haufen ausgebreitet und, indem man zuletzt mit einem Löffel die Kreuzung vornimmt, durch Verjüngung die erforderliche Probemenge genommen, welche man dann fürs Probiren weiter zerkleint. Bei grossen Haufen legt man mehrere sich kreuzende Canäle durch den Haufen (Verfahren für ausländische Erze zur Andreasberger Hütte im Oberharz). — Man theilt auch wohl das aus den Gräben Genommene und zu einem langen oblongen Haufen Aufgestürzte in 20—30 Abtheilungen, nimmt von jeder eine Schaufel voll weg, zerkleinert die Masse, formirt daraus einen neuen Haufen nach vorheriger sorgfältiger Mengung, nimmt wieder Probe von vielen Puncten u. s. f.[2]).

c) Mohr[3]) empfiehlt, bei grobem ungleichmässigen Korn der Stücke zwei sich kreuzende Gräben zu legen, jedesmal die 5. oder 6. Schaufel voll Erz etc. zur Seite zu stürzen, die gröberen Stücke des zur Seite Gelegten (Eisenstein, Braunstein) mit einem Hammer zu hühnereigrossen Stücken zu zerschlagen, daraus einen Haufen zu formiren und diesen in vorhinniger Weise bis auf einige Loth Substanz zu verjüngen. Man zerkleinert vor der jedesmaligen neuen Verjüngung die Substanz allmälig

1) Le Play, Waleser Kupferhüttenprozesse, deutsch v. Hartmann. 1849; B. u. h. Ztg. 1862. S. 316, 345; Allgem. B. u. h. Ztg. 1859. S. 7.

2) Schles. Wochenschr. 1860. Nr. 52. — B. u. h. Ztg. 1861. S. 389.

3) Berggeist 1856. S. 149.

mit dem Hammer zu Wallnuss- und Haselnussgrösse, dann im Mörser zu Hirsekorngrösse und endlich in einer Reibschale zu Pulver.

d) Von Brennmaterialien, wenn sie sich nicht pulvern lassen, nimmt man die nöthige Menge mit einer Raspel ab oder verwendet sie in Gestalt sehr feiner Sägespäne, z. B. bei der BERTHIER'schen Probe auf den absoluten Wärmeffect.

II. Probenehmen von Schliegen.

Schliegproben.

Für Schliege wendet man nachstehende Methoden an:

1) Beim Abwiegen der Schliege nimmt man mittelst eines Löffels entweder von jedem einzelnen Troge, der in das Wägegefäss gestürzt wird, eine Probe oder eine solche von jeder einzelnen Abwage (gewöhnlich 1 oder 2 Centner), indem man aus 3 verschiedenen Höhen des auf der Wagschale stehenden Gefässes (Kübel) einen Löffel voll Probemehl herausholt (Löffelprobe). Sämmtliche in einem Gefäss (Trog, Fässchen etc.) gesammelten Proben von einem Posten, dessen Grösse auf den verschiedenen Hüttenwerken normirt zu sein pflegt, werden auf der Probentafel gemengt und der daraus formirte Haufen verjüngt (z. B. auf 6—8 Pfd.) oder das ganze Probirgut weiter zugerichtet.

Dieses Verfahren ist auf den Oberharzer Hütten[1]) üblich und zwar werden die Oberharzer Bleiglanzschliege centnerweise verwogen, die aus dem Kübel genommenen Proben von einem Doppelrost (72 Ctr.) zusammen gemengt und daraus eine Probe formirt. Das Verwiegen der auf Andreasberger Hütte verschmolzenen fremdländischen Silbererze geschieht ebenfalls centnerweise, man nimmt von jedem Centner 3 mal Löffelprobe und vereinigt die Probe von einem Posten [höchstens 50 Zollctr.[2])]. Es geschieht das Auswägen des Schmelzgutes bei einem Silbergehalt im Centner

von 1	bis incl. 50	Quint (Pfdthl.) bis auf	10 Pfd.
über 50	„ „ 500	„	1 „
„ 500	„ „ 5000	„	0,1 „
„ 5000	„ „		0,02 „

2) Zu Freiberg[3]) werden jedesmal 2 Zollctr. Schlieg bis

1) KERL, Oberharzer Hüttenprozesse. 2. Aufl. 1860. S. 191.

2) 1 Zollcentner = 100 Pfd. à 10 Lth. à 10 Quint; 1 Pfd. = 100 Pfundtheile oder Quint.

3) Freiberg. Jahrb. 1855. S. 122.

auf dieselben Gewichtsunterabtheilungen, wie zu St. Andreasberger Hütte, verwogen (auch silberleere Blei- und Kupfererze bis auf 10 Pfd.), von jeder Abwage mittelst eines gestielteu halben hohlen Cylinders von Eisenblech aus der Mitte heraus ein kleiner Theil von $^1/_4$—$^1/_2$ Pfd. herausgehoben, die von einer Post (höchstens 45 Ctr.) so genommenen Proben vermengt und weiter zugerichtet. Die zur Verwägung kommenden Schliege müssen sorgfältig gemengt und so fein sein, dass beim Absieben durch ein Sieb mit 24 Maschen pro Linearzoll (10 Maschen pro Cm.) nicht über 15% Gröbe zurückbleibt. Arme trocken gepochte Dürrerze mit weniger als 10 Pfdthl. Silber im Centner dürfen gröblicher zerkleint angeliefert werden.

Proben von geschmolzenen Substanzen.

III. Probenehmen von feurig-flüssigen Producten.

Von Lechen, wenn sie noch flüssig sind, wird wohl dadurch Probe genommen, dass man

1) nach jedem Abstechen etwas ausschöpft und ansammelt, um es später zusammen zu schmelzen und zu granuliren oder gemengt zu zerkleinern und zu verjüngen;

2) das trockne, ein wenig abgewärmte Stecheisen in den noch im Schmelzherde befindlichen und von Schlacke auf kurze Zeit entblössten Lech, z. B. Kupferstein, einhält, wobei sich an ersterem eine dünne Lage Stein ansetzt, die man nach dem Erkalten abschlägt. Dieses Verfahren ist jedoch nicht sehr genau und es kann aus bleihaltigen Lechen durch das Stecheisen metallisches Blei abgeschieden werden.

Ungleiche Zusammensetz.d. Legirungen.

§. 7. Probenehmen von Substanzen, welche Metalle oder Metalllegirungen sind. Die Metalle verbinden sich in gewissen Verhältnissen chemisch, aber diese Verbindungen sind in dem Ueberschusse eines der anwesenden Metalle ungleichmässig vertheilt, so dass Barren oder Scheiben von solchen Legirungen an der Ober- und Unterfläche, an den Seiten und in der Mitte eine variable Zusammensetzung haben können.[1]) Erfahrungsmässig zeigen Legirungen von Kupfer und Silber an den Kanten einen geringeren Feingehalt, als in der Mitte; nach KARMARSCH kann der Gehalt gegossener Stücke an verschiedenen Stellen um 2—15 Tausendstel variiren und nur bei einer Legirung mit 719 Taus. Feinsilber findet diese Erscheinung nicht statt. Mischungen von Gold und Silber sind gleichmässiger. Im Werkblei concentrirt

1) KERL, metallurg. Hüttenkunde. 1861. Bd. I. S. 110. — MULDER, die Silberprobirmethode. 1859. S. 148.

sich der Silbergehalt an den zunächst abgekühlten Stellen am stärksten, nämlich oben; der niedrigste Gehalt zeigt sich in der Mitte und nimmt nach dem Rande hin zu. Beim Blicksilber pflegt die Unterseite ärmer an Silber und reicher an Blei zu sein als die Oberseite, und der Rand reicher als die Mitte; auch findet sich in unreinerem Blei nach oben hin ein grösserer Antimon- und Kupfergehalt, als unten. Bei (Oberharzer) Brandsilber ist die Oberprobe gegen die Unterprobe um etwa 3—4 Tausendthle. reicher. Eine Schöpf- und Granalienprobe giebt 997—998 Taus. Feingehalt. Ein Goldgehalt im Silber zieht sich mehr nach unten. Wegen dieses Verhaltens gestattet man in Münzen bei goldreichen Legirungen ein Remedium von $\frac{2}{1000}$, bei silberreichen von $\frac{3}{1000}$, z. B. bei den Legirungen von 1 Thl. Kupfer mit 9 Thln. Gold oder Silber.

In Bezug auf dieses Verhalten haben die nachstehenden Methoden des Probenehmens einen verschiedenen Werth:

Aushiebprobe.

1) Aushiebprobe. Mittelst eines Hohlmeissels wird von der gereinigten Ober- und Unterfläche, zuweilen auch vom Rande des zu untersuchenden Stücks (Barren, Zain, Planche, König, Scheibe etc.) ein Aushieb gemacht — wobei man unganze Stellen vermeidet, welche Schmutz enthalten können, desgleichen oxydirte Krusten —, jedes Probestück auf einem polirten Ambos zu dünnen Blättchen ausgeplattet, wenn es dabei nicht in kleine Stücke zerfällt (manches Schwarzkupfer), und die erforderliche Menge Probirgut davon mit der Schere in kleinen Schnitzeln abgeschnitten. Man probirt gewöhnlich Ober- und Unterprobe für sich und wiegt die erhaltenen Könige zusammen aus. Wo mehr Probestücke, z. B auch von den Seiten vorliegen, schmilzt man sie sämmtlich, damit sie sich nicht verändern, in einem Graphittiegel unter einer Decke von Kohlenstaub zusammen, giesst das Flüssige zu einem Zain, lamellirt und probirt diesen.

Dieses Verfahren, z. B. bei Barrensilber und Barrengold in Anwendung, giebt nur dann zufriedenstellende Resultate, wenn die Legirung eine ziemlich gleichmässige Zusammensetzung hat; sonst wird sie fehlerhaft, weil man kein Probegut aus der Mitte erhält. Bei Brandsilber verschafft man sich die Oberprobe wohl dadurch, dass man in die Oberfläche des auf dem Teste feingewordenen noch flüssigen Silbers eine gekrümmte Zangenspitze eintaucht, an welcher sich Silber ansetzt (Tupfprobe). Die

Unterprobe wird durch Aushieb aus dem erkalteten Brandstück genommen.

Bohrprobe.

b) Bohrprobe. Mittelst eines, nöthigenfalls durch eine Hebelvorrichtung angedrückten Bohrers durchbohrt man den Zain etc. an mehreren Stellen des Randes und in der Mitte von oben nach unten, mengt und probirt die Bohrspäne. Auch schmilzt man dieselben, z. B. von Blei, wohl unter Kohlenstaub zusammen, giesst das Geschmolzene auf eine blanke Eisenplatte zu dünnen Streifen und zerschneidet diese mit der Schere. Obgleich besser als die vorige Methode des Probenehmens, giebt diese, weil man die Bohrspäne nicht innig vermengen kann, auch keinen ganz richtigen Durchschnitt, wegen ihres bedeutenden Volums lassen die Bohrspäne, z. B. bei Silberproben, auf der Kapelle leicht mechanische Verluste zu und bei dicken Planchen erfolgen zu viel Bohrspäne, deren Gewicht, was die Rechnung stört, oft von dem momentan zu verrechnenden Gewicht des Silbers abgeht. Auch werden die Zaine unansehnlich. Dieses Verfahren ist weniger für edle Metalle, als für minder werthvolle in Anwendung (Schwarzkupfer, Werkbleischeiben etc.).

Spanprobe.

c) Spanprobe. Ein polirter trockner Eisenstab wird in das flüssige Metall, meist Kupfer, eingetaucht, die sich daran ansetzende Kruste abgeschlagen und lamellirt. Man erhält gewöhnlich einen zu niedrigen Gehalt.

Schöpfprobe.

d) Schöpfprobe. Diese giebt bei passender Ausführung die richtigsten Resultate, lässt sich aber nur anwenden für Legirungen, welche sich beim Umschmelzen für sich (Legirungen von edlen Metallen oder solchen mit Kupfer) oder unter einer Kohlenstaubdecke (Werkblei) nicht verändern. Man schmilzt die Legirung, z. B. Brandstücke, für sich oder mit Kohlenstaub in einem hessischen oder Graphittiegel im Windofen (Taf. VIII. Fig. 151—154) unter Nachsetzen recht dünnflüssig ein, rührt die Masse mit einem Eisenstab oder Löffel gut durch und holt mittelst des lehmüberzogenen, wohl an einem rechtwinklig gebogenen Arm befindlichen angewärmten Eisenlöffels oder eines mit der Zange gefassten kleinen Tiegels eine Probe vom Grund auf heraus. Diese wird entweder:

α) granulirt (Granalienprobe), wenn die Substanz vom Wasser nicht verändert wird, indem man sie in dünnem Strahl in ein Gefäss (kupfernen Kessel) mit Wasser giesst, welches durch einen Besen in rotirende Bewegung versetzt wird. Damit keine

hohlen, Wasser einschliessenden Granalien entstehen, darf das Wasser nicht zu kalt sein und zu stark gerührt werden; man unterlässt letzteres wohl ganz und giesst das Flüssige einfacher gleich durch den Reiserbesen. Die Granalien werden unter Zurücklassung der Stücke über Linsengrösse in einer kupfernen Schale gut getrocknet und etwa 5 Gramm davon in Rübsamen- bis Linsengrösse zur Probirung abgewogen. Sollte man in gröberen Granalien einen mechanisch eingeschlossenen Wassergehalt vermuthen, so müsste man dieselben ausplatten, nochmals trocknen und in feine Streifen zerschneiden.

β) auf eine blanke Eisenplatte zu dünnen Streifen gegossen (Blei), welche man zerschneidet. Beim Eingiessen des Bleies in Formen würden sich beim Erkalten des Zains verschiedene Legirungen absondern und derselbe eine ungleiche Zusammensetzung erhalten. Man kann auch das flüssige Blei gleich aus dem Stechherd, nach vorherigem guten Umrühren, in kleine Formen z. B. Ansiedescherben füllen, die erhaltenen Zaine von einer Schicht etc. unter Kohlenstaub umschmelzen und das Flüssige auf eine Eisenplatte ausgiessen.

Markus[1]) empfiehlt, von dem flüssigen Blei im Stechherde beim Ausschöpfen aus jedem Löffel abwechselnd oben, mitten und unten eine kleine, immer gleiche Menge Probe zu nehmen und in einen Einguss zu giessen. Die Zaine werden umgeschmolzen, das Flüssige umgerührt, mittelst eines thonüberzogenen Löffels eine Durchschnittsschöpfprobe genommen und der Rest des geschmolzenen Bleies auf einer Granulirtafel zerkleint. Die gewogene Schöpfprobe wird ganz abgetrieben und zur Controle von der Granulirprobe, je nach dem Silbergehalt des Bleies, 4 20 Probircentner à 5 Gramm abgetrieben. Bei angestellten Versuchen differirten Schöpf- und Granalienprobe wenig, Aushiebproben aber bedeutend.

§. 8. Zurichten des Probirgutes. Die Zurichtung des von Legirungen genommenen Probirgutes durch Ausplatten und Zerschneiden der Blättchen, Granuliren etc. ist bereits im vorigen §. erwähnt; das pulverförmige Probirgut von Substanzen, die keine Legirungen sind, — in Holztrögen oder wenn das Probegut nass ist, besser in Gefässen von Metallblech aufbewahrt und darin nochmals gut unter einander gemengt — kann behuf seiner Zurichtung nachstehende Operationen erfordern:

Verfahren.

1) Oestr. Ztschr. 1856. S. 101.

Nässprobe.

1) Bestimmung des Nässegehaltes (Nässprobe). Man nimmt Probirgut aus der Mitte des Gefässes vom Boden weg herauf — weil das Wasser sich nach unten zieht und das Material oberflächlich trockner wird —, wiegt dasselbe nach einem gewöhnlich dem Landesgewicht analog eingetheilten, aber verjüngten Probirgewicht, Nässprobirgewicht (§. 48), so viel Centner im Kleinen ein, als das Gewicht der Post beträgt, thut die Masse in eine etwa 28 Cm. lange, 22 Cm. breite und 6 Cm. tiefe Kupfer- oder Eisenpfanne mit Stiel und erwärmt dieselbe auf einem Ofen unter öfterem vorsichtigen Umrühren mit einem Eisenspatel bei einer nicht viel über 100° C. gehenden Temperatur so lange, bis das Pulver stäubt, eine darüber gehaltene kalte Glasplatte nicht mehr beschlägt und zwei nach einander vorgenommene Wägungen gleiche Resultate geben. Die Temperatur darf nicht so hoch gesteigert werden, dass Wasserdämpfe lebhaft entweichen, eingeschlossene organische Substanzen verkohlen oder ausser hygroskopischem Wasser sich andere Substanzen (Quecksilber, Schwefel, Arsen etc.) verflüchtigen. Man stellt deshalb die Trockenpfanne sicherer, statt direct auf den eisernen Ofen, auf ein einige Zoll darüber aus Drahtgeflecht gebildetes Trockengestell und legt ein Stückchen Papier in die Pfanne, welches sich nicht bräunen darf. Auch findet das Trocknen wohl in einer Kupferschale direct über einem gelinden Kohlenfeuer statt (Przibram).

Das Auswägen geschieht auf den Oberharzer Hütten z. B. bis auf 0,1 Ctr., auf den Freiberger Hütten bis auf 0,5 Pfund, zu Przibram bis auf 1/4 Pfd., der Nässegehalt wird in die Probenzettel (S. 7) eingetragen.

Trocknen.

2) Trocknen des Probirgutes. Dasselbe geschieht in grösseren Mengen ähnlich wie bei der Nässprobe; geringere Quantitäten werden auf einem Uhrglase oder in einer Porzellanschale im Wasserbade (Taf. IV. Fig. 56, 57) bei 100° C. getrocknet. Reicht diese Temperatur nicht aus, so bedient man sich zur Erzielung höherer Temperaturen (bis 120° und mehr) eines Luftbades (Taf. IV. Fig. 58). Auch kann man das die Substanz enthaltende Porzellangefäss direct auf dem Sandbad oder in einem Stubenofen erwärmen und zur Beobachtung der Temperatur in ein daneben gestelltes, mit Messing- oder Kupferfeile gefülltes Messingschälchen an einem Stativ ein Thermometer so einsenken, dass dasselbe den Boden berührt. Zur gleichzeitigen Trocknung mehrerer Proben lässt sich eine Trockenscheibe (§. 50,2.) anwenden.

Genügt eine Trockentemperatur überall nicht und bedarfs einer Glühung, so geschieht dieselbe entweder in einem bedeckten Porzellantiegel oder in einem mit einem Ansiedescherben (Taf. VI. Fig. 75) bedeckten Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93) im Muffelofen.

Glühen.

Bevor man die bei höherer Temperatur getrockneten oder geglühten Substanzen wiegt, lässt man sie in einem Exsiccator (§. 50, 6) erkalten, bei sehr hygroskopischen Substanzen (z. B. manchen Brennmaterialien) am besten zwischen zwei mit einer messingenen Klammer zusammengehaltenen Uhrgläsern (Taf. VII. Fig. 150).

Feinreiben.

3) Feinreiben und Sieben des Probirgutes. Von dem Probirgute wird eine hinreichende Menge (bis mehrere Pfund) sorgfältig getrocknet (S. 16) und unter thunlichster Vermeidung des Stäubens in einem bedeckten Mörser gestossen oder in einer gusseisernen Reibschale (Taf. VI. Fig. 116, 117) (seltener in einer bronzenen) so fein gerieben, dass bei weniger werthvollen Erzen (Blei-, Kupfer-, Zinnerzen etc.) Alles durch ein Trommelsieb oder ein gewöhnliches Messingdraht- oder Haarsieb mit etwa 14—20 Löchern pro Cm., dagegen bei werthvolleren Erzen (Silber-, Golderzen etc.) durch ein Seide- oder Messingdrahtsieb mit 72—80 Löchern pro Linearzoll [1]) oder 28—32 Löchern pro Cm. hindurchgeht. Zur Vermeidung des Stäubens muss das Sieb mit einem Deckel oder mit Papier bedeckt werden, auch setzt man das Sieb wohl in einen geschlossenen Untersatz (Kapsel) mit Lederboden. Das Siebfeine wird in der Reibschale oder auf Glanzpapier gut durcheinander gemengt, noch ein paarmal durch ein gröberes Probesieb gelassen und dann in hölzernen Büchsen, Blechbüchsen, Glasflaschen, in Papier- oder Leinwandpäckchen etc. den Probirern übergeben.

Sieben.

Feinreiben harter Körper.

Sollten bei sehr harten Körpern Gusseisentheilchen in bedenklicher Menge mit abgerieben sein, so müssen diese mittelst eines Magnetes aus dem Pulver grösstentheils ausgezogen werden; bei vollständigem Ausziehen bleibt an den kleinsten Theilen leicht Erzpulver hängen. Nöthigenfalls müssen zum Zerkleinen sehr harter Körper Reibschalen von Stahl, Achat,

1) Die feinsten Drahtgeflechte bis zu 110 Löchern pro Linearzoll, 40 Löcher pro Cm., sind zu erhalten bei John Staniar et Co. zu Victoria Wire Works in Manchester (B. u. h. Ztg. 1862. S. 242). Bei den englischen Kupferproben verwendet man Siebe mit 40—60 Löchern pro Zoll (15—23 Löcher pro Cm.).

Porphyr oder Feuerstein oder zur vorläufigen gröblichen Zerkleinerung ein Stahlmörser (Taf. VI. Fig. 118) angewandt werden.

Feinreiben spröder u. geschmeidiger Substanzen.

Kommen in Erzen neben spröden Substanzen geschmeidige vor (z. B. in Silbererzen gediegen Silber, Glaserz etc.), welche sich ausfletschen und nach dem ersten Aufreiben theilweise auf dem Siebe zurückbleiben, so reibt man die zurückgebliebenen Theile so lange mit neuen Quantitäten von dem schon durch das Sieb gegangenen Erze etc. in der Reibschale, bis sie ebenfalls durch das Sieb gehen. Lässt sich dies nur mit einem grossen Zeitaufwand und mit der Gefahr, dass abgeriebene Theile von der eisernen Reibschale in bemerklicher Menge ins Probirgut gelangen, erreichen, so verringert man den Rückstand wenigstens so weit, dass derselbe auf einmal angesotten werden kann. Siebgröbe und Siebfeines sind dann, nachdem nöthigenfalls Eisentheile mit einem Magnet ausgezogen, zu wägen, in beiden der Metallgehalt separat zu bestimmen und aus beiden der Durchschnittsgehalt zu berechnen.

Sternberger [1]) empfiehlt, was aber zu weniger genauen Resultaten führt, in solchem Falle das Probirgut durch ein gröberes Sieb zu schlagen, wobei ein Theil der geschmeidigen Substanzen schon zurückbleibt, das Siebfeine auf ein feineres Sieb zu bringen, wobei abermals geschmeidige Gröbe erfolgt, und so das Siebfeine noch wiederholt durch immer feiner werdende Siebe zu treiben, dann sämmtliche geschmeidige Gröbe zu sammeln, diese sowie auch das Siebfeine zu wägen und aus beiden den Metallgehalt für sich zu bestimmen.

Zweck.

4) Schlämmen oder Sichern des Probirgutes. Zur Entfernung von das auszubringende Metall sonst verunreinigenden Substanzen (gerösteter Zinnstein), bei metallarmen Geschicken zur Entfernung der specifisch leichteren erdigen Bestandtheile (Zinnzwitter, Golderze), zur bessern Erkennung von auf das zu wählende Probirverfahren etc. influirenden metallischen Beimengungen (Ansiedeprobe für Silbererze), zur Erzielung eines gleichmässigen Kornes (Smalteproben) u. s. w. nimmt man zuweilen ein Schlämmen des Probirgutes in nachstehender Weise vor:

Schlämmen im Glascylinder.

a) Man rührt die Substanz in einem Glascylinder mittelst eines Rührstabes im Wasser auf, lässt die Flüssigkeit etwa 1 Minute in Ruhe, decantirt in ein Glasgefäss, giesst das Decantirte nach einiger Zeit wieder ab und kann auf diese Weise in den Absätzen aus der decantirten Trübe verschiedene Korn-

1) Oestr. Ztschr. 1855. S. 129.

grössen erzielen (Smalteproben), insofern man die Trübe als unnutzbar überall nicht weggiesst. Durch wiederholtes Aufrühren des nöthigenfalls noch weiter zerkleinten Rückstandes im ersten Cylinder lassen sich die feinern und specifisch leichteren Theile zumeist entfernen.

im Sichertrog.

b) Man thut die Substanz, z. B. Zinnstein, auf das obere breite Ende eines sich nach unten verjüngenden muldenförmigen Sichertroges (Taf. VI. Fig. 120) von etwa 0,43 M. Länge, 0,10 M. oberer und 0,05 M. unterer Breite und 0,03 M. Vertiefung (für Golderze hat der Trog wohl noch geringere Längen- und Breitendimensionen, Fig. 121), rührt das Pulver mit Wasser an und leitet aus einem Hahn ununterbrochen Wasser in dünnem Strahle zu. Dabei fasst man das schmale Ende des Troges mit der linken Hand, neigt den Trog etwas nach dem breiteren Ende, giebt mit der rechten Hand an letzteres einen Stoss und hebt dieses gleichzeitig etwas, wo dann die leichteren Theile wie auf einem Stossherd weggeschwemmt werden. Man wiederholt diese Procedur (Neigen des breiten Endes, Daranklopfen und Heben desselben) so oft, bis die Probesubstanz hinreichend gereinigt ist (Sächsische Zinnerze).

in d. Schaufel.

c) Auch geschieht das Sichern wohl in einer eisernen muldenförmig vertieften Schaufel von 0,4 M. Länge und gleicher Breite, indem man in derselben zum Probirgut Wasser giebt und der Schaufel eine zweifache Bewegung ertheilt, eine rotirende zum Abschlämmen der leichtern Theile und eine von oben nach unten und von vorn nach hinten gehende, um die schwereren Theile von den zurückbleibenden leichteren noch auf dem Troge an verschiedenen Stellen anzusammeln (Cornische Zinnerz-Sicherprobe).

B. Einwägen des Probirgutes.

Regeln beim Wägen.

§. 9. Allgemeines. Von einem richtigen Wägen hängt die Richtigkeit des Resultates der Probe wesentlich ab. Als allgemeine Regeln beim Wägen gelten unter der Voraussetzung der Richtigkeit der Wage (§. 47) folgende: die Substanz darf nicht warm oder heiss gewogen werden, weil sie sonst zu leicht wiegt, indem eine die Wagschale hebende Luftströmung entsteht und der hygroskopische Zustand der Substanz variirt; der Körper darf aus einem kälteren Raum nicht in einen wärmeren gebracht werden, weil er sonst wegen Aufnahme niedergeschlagenen hy-

groskopischen Wassers schwerer erscheint; beim Einwägen legt man die Gewichte auf die linke, beim Auswägen auf die rechte Wagschale und verfährt beim Auflegen der Gewichte streng systematisch, so dass das zu ermittelnde Gewicht in immer engere Grenzen gebracht wird. Beim Aufbringen und Abnehmen von Gewichten oder Probirgut muss die Wage meist arretirt sein. Das Abwägen der Substanz geschieht in passenden Schälchen, bei voluminöseren Stoffen auch wohl in Schiffchen von dünnem Messingblech (Taf. VI. Fig. 113) oder Porzellan (Taf. VI. Fig. 114)

Die Menge der abzuwägenden Substanz richtet sich nach deren Beschaffenheit und Reichhaltigkeit. Je mehr Substanz man verwendet, um so genauer fallen die Resultate aus, doch setzen die Grösse der Probirgefässe und die in den Probiröfen zu erzielenden Temperaturen hierbei häufig eine Grenze.

Verfahren beim Wägen.

Das Verfahren beim Einwägen selbst ändert sich, je nachdem die Probesubstanz in Pulverform oder in Streifen vorhanden ist.

Pulverförmige Körper.

1) Beim Einwägen pulverförmiger Substanzen wird das gehörig zugerichtete Probemehl auf Glanzpapier aus der Probenbüchse etc. zu einem Haufen aufgestürzt, dieser mit dem Probenlöffel in spiralförmigen Windungen ausgebreitet, dann nach der Mitte hin wieder in radialen Streifen zusammengezogen und aus dem neu entstandenen Haufen von unten nach oben herauf der Probenlöffel gefüllt. Bei auf die linke Wagschale gelegtem Gewichte zieht man die Wage etwas auf, so dass sich die rechte Wagschale ein wenig hebt und lässt nun aus dem Probelöffel durch leises Klopfen an dessen Stiel vorsichtig so viel Probemehl in das auf der Wagschale stehende Schälchen gelangen, bis dieselbe eben beginnt sich zu neigen. Sodann arretirt man die Wage, nimmt etwas Probemehl wieder aus der Schale, zieht auf und lässt nun mit grösster Vorsicht aus dem Löffel wieder soviel Mehl zulaufen, dass die Wage bei hinreichender Geübtheit des Probirers im Gleichgewicht bleibt, wenn sie wieder arretirt und aufgezogen ist. Wenn dieses noch nicht der Fall, so muss dieses Manipuliren bis zu eintretendem Gleichgewicht fortgesetzt werden. Dann wird der Inhalt des mit einem Stiel versehenen oder mit einer Pincette gefassten Schälchens in die Mengkapsel, das Probirgefäss etc. entleert.

Müssen grössere Mengen Substanz abgewogen werden, so geschieht dies in einem auf einer grössern Wage mit Kornblei tarirten Uhrglase, z. B. bei Salpeterproben.

Getrocknete hygroskopische Substanzen, z. B. Braunstein, thut man noch heiss in 12—14 Cm. lange und 8—10 Mm. weite unten zugeschmolzene Glasröhren, verkorkt diese, lässt erkalten, wägt die Röhre nebst Inhalt, schüttet eine entsprechende Menge Probirgut ins Probirgefäss, wägt das Röhrchen wieder und erfährt aus der Differenz die angewandte Menge Probirgut; auch kann das Probirgut im Exsiccator (S. 17) erkaltet sein.

Metallstreifen.

2) Beim Einwägen von in dünnen Streifen vorhandenen Metallen und Legirungen zerschneidet man dieselben mit der Schere über einer Kupferschale

a) in kleinere Stückchen, bringt dieselben in das Wagschälchen und bewirkt das Einstehen der Wage durch Hinzuthun oder Wegnehmen kleiner Splitterchen. Dieses Verfahren erfordert viel Geduld, wenn z. B. wie bei den GAY-LUSSAC'schen Silberproben auf $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ Milligr. genau gewogen werden soll, die Silbersplitterchen können im Hals der Probirflasche oder in dem Trichter, durch welchen sie in dieselbe gebracht werden, anhaften und man kann ihre Reinheit weniger gut beobachten. Folgendes Verfahren ist bei Silber- und Goldlegirungen vorzuziehen:

b) Der auf der Oberfläche rein abgekratzte, mit den Fingern nicht mehr zu berührende Streifen wird zu 2—3 Stückchen von dem ungefähr zu erzielenden Gewichte geschnitten und diese auf die Wage gebracht. Sind sie zu leicht, so ersetzt man eins der Stücke durch ein schwereres, sind sie zu schwer, so kneipt man mit einer Metallschere etwas ab, so dass man aber ein noch etwas reichliches Gewicht erhält. Sodann streicht man ein mit der Zange gefasstes Stück über eine Feile, klopft zum Abschütteln der Metallfeilspäne an die Zange, wägt wieder und wiederholt dies nöthigenfalls so oft, bis die Legirung noch um ein Minimum zu schwer ist, welches durch Abreiben eines Stückchens auf einem mattgeschliffenen Kieselschiefer beseitigt wird. Da durch das Feilen die Stücke warm werden, so wechselt man mit dem Streichen derselben auf der Feile ab und nimmt das Resultat der Wägung dann erst als richtig an, wenn die Wage mindestens zwei Minuten lang im Gleichgewicht geblieben ist.

C. Beschicken des Probirgutes.

Verfahren.

§. 10. Allgemeines. Das Beschicken, das Vermengen des Probirgutes mit Zuschlägen, welche eine reducirende, oxydirende,

solvirende, präcipitirende oder concentrirende Wirkung ausüben sollen, geschieht entweder direct im Probirgefäss (z. B. bei Ansiedeproben) oder man mengt die Substanzen mit einem Spatel vorher in einer blanken kupfernen Mengkapsel (Taf. VI. Fig. 126) innig zusammen und entleert das Gemenge durch deren Schnabel in das Probirgefäss, oder man mengt die Substanzen in einer Reibschale von Gusseisen, Messing, Porzellan oder Serpentin, je nach deren Härte, reibt sie dann noch mit dem Pistill innig zusammen, um die Reaction zu begünstigen, und thut sie behuf bequemeren Entleerens der Masse ins Probirgefäss zuvor in eine Mengkapsel. Zum Reinigen der angewandten Mengegefässe von anhaftender Beschickungssubstanz dient ein Borstenpinsel.

Zweck.

Das Beschicken hat den Hauptzweck, durch geeignete Zuschläge zum Probirgut die Ausscheidung des auch im Grossen auszubringenden Metalles zu veranlassen oder die Schlackenbildung zu begünstigen oder beides zugleich. Stöchiometrische Berechnungen (siehe die Aequivalentgewichte in Tabelle I des Anhanges) und die Lehren von der Schlackenbildung sind dabei von Nutzen. Die hauptsächlichsten derselben sind nachstehende [1]:

Theorie der Schlackenbildung. Constitution d. Schlacken.

1) Die Schlacken bestehen aus Doppelsilicaten, Verbindungen mehrerer einfacher Silicate, welche eine bestimmte chemische Zusammensetzung haben (z. B. $\dot{Ca}\dddot{Si}$, $\dot{Ca}^3\dddot{Si}^2$, $\bar{\dddot{Al}}\ \dddot{Si}$, $\bar{\dddot{Al}}\ \dddot{Si}^2$), sich aber in gewissen Grenzen in unbestimmten Verhältnissen vereinigen, so dass für die ganze Schlackenzusammensetzung nicht immer eine chemische Formel aufgestellt werden kann.

Silicirungszustände.

2) Die angedeuteten Grenzen pflegen zwischen Tri- und Subsilicaten zu liegen und lassen sich die Silicate nach dem Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen wie folgt classificiren, je nachdem man die Zusammensetzung der Kieselsäure zu $\dddot{Si}$ oder $\ddot{Si}$ [2]) annimmt:

Trisilicat	$\dot{R}\ \dddot{Si} = \bar{\dddot{R}}\ \dddot{Si}^3$	oder	$\dot{R}^2\ddot{Si}^3 = \bar{\dddot{R}}^2\ddot{Si}^9$
Bisilicat	$\dot{R}^3\dddot{Si}^2 = \bar{\dddot{R}}\ \dddot{Si}^2$	„	$\dot{R}\ \ddot{Si} = \bar{\dddot{R}}\ \ddot{Si}^3$
Singulosilicat .	$\dot{R}^3\dddot{Si} = \bar{\dddot{R}}\ \dddot{Si}$	„	$\dot{R}^2\ddot{Si} = \bar{\dddot{R}}^2\ddot{Si}^3$
Subsilicat . . .	$\dot{R}^6\dddot{Si} = \bar{\dddot{R}}^2\dddot{Si}$	„	$\dot{R}^4\ddot{Si} = \bar{\dddot{R}}^4\ddot{Si}^3$.

1) Winkler, Erfahrungssätze über Bildung der Schlacken. Freiberg 1827. — Kerl, Handb. d. metallurg. Hüttenkunde. 2. Aufl. 1861. Bd. I. S. 810. — Plattner in Merbach's Anwendung der erwärmten Gebläseluft. Leipzig 1840.

2) Nach den neuesten Untersuchungen von Geuther ist der Kieselsäure endgültig die Formel $\ddot{Si}$ zu geben (Erdm., J. f. pr. Chem. Bd. 95. S. 430)

Die Basen $\dot{R}$ in den Schlacken sind hauptsächlich $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$, zuweilen $\dot{Ba}$, $\dot{K}$, $\dot{Na}$, sowie die Oxyde der auszubringenden Metalle, wie $\dot{Pb}$, $\dot{Cu}$, $\dot{\bar{Cu}}$; die Basen $\dddot{\bar{R}}$ sind meist nur durch $\dddot{\bar{Al}}$ vertreten, selten durch $\dddot{\bar{Fe}}$ und $\dddot{\bar{Mn}}$. Als Stellvertreter der $\dddot{Si}$ erscheinen zuweilen in geringen Mengen $\bar{\ddot{P}}$, $\dddot{S}$, $\bar{\ddot{As}}$, $\bar{\ddot{Sb}}$, $\ddot{Sn}$, $\dddot{Wo}$, $\ddot{Ti}$, $\dddot{Mo}$. Ausserdem finden sich in den Schlacken zuweilen Quarz, Fluormetalle (Ca Fl) und Schwefelmetalle (Ca S, Ba S, Fe S), welche letztere entweder als mechanische Beimengungen (Leche) deutlich sichtbar sind oder, selbst mit bewaffnetem Auge nicht wahrzunehmen, in Folge mechanischer Molekularwirkung, nach Analogie der Diffusionserscheinungen auf nassem Wege, in der Schlacke sich auflösen, (ähnlich wie Kupferoxydul im Gaarkupfer), ohne damit zu sogenannten Sulphosilicaten chemisch verbunden zu sein.[1])

Schmelzbarkeitsverhältnisse.

3) Hinsichtlich der Schmelzbarkeit der Silicate ist Nachstehendes bekannt:

a) Die Kieselsäure und die einfachen Basen der alkalischen Erden und der Erden sind in den gewöhnlichen metallurgischen Feuern unschmelzbar und auch die einfachen Silicate derselben noch so strengflüssig, dass sie sich zur Schlackenbildung als solche nicht eignen, wohl aber zum Ofenbaumaterial (Sandstein, Thon, Magnesitziegel) und für feuerfeste Probirgefässe (Kupfer- und Eisentuten etc.). Am strengflüssigsten sind die Thonerdesilicate (bei 2400° C. sich bildend), dann folgen der Reihe nach die Silicate der Talkerde (2200—2250°), der Baryterde (2100—2200°), der Kalkerde (2100—2150°), des Kupferoxyduls, des Eisen- und Manganoxyduls, (1789—1832°), des Bleioxyduls (1107°) und der Alkalien. Die Bi- und Trisilicate der alkalischen Erden und Erden sind leichtschmelziger, als die Singulo- und Subsilicate, am leichtschmelzigsten die Bi- und Trisilicate der Kalk- und Baryterde, weniger die der Magnesia und noch weniger die der Thonerde. Durch einen Kieselsäurezusatz zum Thon wird derselbe bis zu einem gewissen Temperaturgrade feuerbeständiger, in den höchsten Temperaturen (z. B. bei Gussstahlschmelzhitze) aber leichtflüssiger.

b) Zur Schlackenbildung geeignet sind nur die leichtschmel-

1) B. u. h. Ztg. 1864. S 316.

zigeren Doppelsilicate, von denen diejenigen mit Basen von der Zusammensetzung $\dot{R}$, $\dot{R}$ meist strengflüssiger sind, als solche mit $\dot{R}$ und $\dddot{R}$. Am schwerschmelzigsten sind die Doppelsilicate der Baryt- und Kalkerde (bei 2100° C. sich bildend), dann folgen die der Baryt- und Thonerde (2050°), der Kalk- und Talkerde (2000°), der Kalk- und Thonerde (1918—1950°). Letztere beiden Erden bilden nun in vielen Fällen die Grundlage der Schlacken und geben nach BODEMANN in Verbindung mit Kieselsäure die leichtschmelzigste Schlacke als Bisilicate von der Zusammensetzung

$$4\ \dot{C}a^3\,\dddot{S}i^2 + 3\ \dddot{A}l\,\dddot{S}i^2,$$

entsprechend

56	Proc.	Kieselsäure
30	„	Kalkerde
14	„	Thonerde.

und etwa von der Schmelztemperatur eines halbirten Holzkohlenroheisens.

Müssen die Schlacken in einem vorliegenden Falle strengflüssiger sein (z. B. beim Eisenhohofenbetrieb mit Koks, bei Eisenproben), so braucht man nur die Zusammensetzung des Bisilicates zu verändern und zwar geschieht dies immer durch Vermehrung des Kalkzuschlages. Zwar würde auch durch Erhöhung des Kieselsäure- oder des Thonerdegehaltes eine grössere Strengflüssigkeit eintreten, allein in ersterem Falle würde leichter Veranlassung zur Verschlackung des auszubringenden Metalles und zur Reduction von Silicium gegeben, während schon eine geringe Steigerung des Thonerdegehaltes die Strengflüssigkeit bedeutend erhöht. Müsste sehr viel Kalk zugeschlagen werden, so könnte die dadurch entstehende Vermehrung der Schlackenmenge unvortheilhaft sein, in welchem Falle man zweckmässig geringere Quantitäten eines magnesiahaltigen Kalkes (Dolomit) anwendet.

Bedarfs leichtflüssigerer Schlacken, als das Bisilicat der Kalk- und Thonerde ist (z. B. bei Blei- und Kupferhüttenprozessen), so giebt man Zuschläge von schweren Metalloxyden (Eisen- und Manganoxydul) oder von Alkalien (beim Probiren). — Auch wird im Allgemeinen die Flüssigkeit befördert, je mehr verschiedene Basen, namentlich schwere Metalloxyde, in die Schlackenzusammensetzung eingehen und in dieser Be-

ziehung kann auch ein geringer Magnesiagehalt neben Kalk- und Thonerde förderlich wirken.

Die Thonerde hat die Eigenschaft, einmal als Base die Kieselsäure zu sättigen, dann als Stellvertreter für letztere sich mit Basen zu sogenannten Aluminatschlacken zu vereinigen. In den meisten Silicatschlacken findet sich die Thonerde bis zu etwa 18%; steigert man ihre Menge, so nimmt die Strengflüssigkeit unverhältnissmässig zu. Wenn nun (z. B. beim Verschmelzen thonerdereicher Kohleneisensteine in Westphalen und Schottland) Schlacken mit bis 30% Thonerde gefunden werden, so erlangen dieselben den gehörigen Grad der Schmelzbarkeit theilweise durch einen grössern Gehalt an Eisen- oder Manganoxydul.

In Betreff der bislang als richtig angesehenen Erfahrung, dass zur Erzeugung einer Schlacke eine höhere Temperatur erforderlich ist, als zum Umschmelzen einer bereits fertig gebildeten, hat PERCY neuerdings die Bemerkung gemacht, dass man beim Zusammenschmelzen der Ingredienzen ungleich mehr Zeit brauche, als zum Schmelzen des bereits gebildeten Silicates, aber daraus keineswegs folge, dass sie nicht bei gleicher Temperatur schmelzen.

Merkmale für d. Silicirungsgrad der Schlacken.

4) Die Trisilicatschlacken sind sehr strengflüssig, fliessen zähe (sind sehr saiger), lassen sich zu Fäden ziehen, erstarren sehr langsam, ohne zu zerspringen, und lassen sich deshalb in Formen kneten, haben bei meist erdigen Basen nach dem Erstarren ein helles, glasiges Ansehen, muschligen Bruch und geringes specifisches Gewicht, sind durchsichtig oder durchscheinend und werden von Säuren nur wenig zersetzt.

Die Subsilicatschlacken meist mit Basen von schweren Metalloxyden, namentlich Eisenoxydul (mit Erdbasen würden sie zu strengflüssig sein), schmelzen bei niedrigerer Temperatur, sind dünnflüssig (sehr frisch), erstarren rasch, zerspringen dabei, haben bei dunkeler Farbe, metallischem oder halbmetallischem Glanz ein bedeutendes specifisches Gewicht und werden von Säuren leicht zersetzt. Sie greifen das kieselsäurereiche Ofengemäuer leicht an, bilden wegen ihrer leichten Erstarrbarkeit häufiger Ansätze und führen dadurch zu kürzeren Ofencampagnen, als saurere (saigere) Schlacken.

Die Subsilicate können den verschiedensten Silicirungsgrad haben, meistens kommen nur bis Sechstelsilicate (rohe Eisenfrischschlacken) vor. Nehmen sie noch mehr Basen auf, so werden

sie streng- und zähflüssiger und fliessen zuletzt kaum noch (sehr gaare Eisenfrischschlacken).

Es nähern sich nun in ihren Eigenschaften den Trisilicaten die Bisilicate und den Subsilicaten die Singulosilicate. Erstere zeigen einen zähen, letztere einen frischen Charakter, d. h. letztere fliessen dünn. Dagegen können Singulosilicatschlacken mehr oder weniger strengflüssig sein, je nachdem sie nur erdige Basen (Kokshohofenschlacken) oder auch schwere Metalloxyde, namentlich Eisenoxydul enthalten (rohe Eisenfrischschlacken, Blei- und Kupfersteinschlacken etc.). Auch die Bisilicatschlacken schmelzen bei Aufnahme von schweren Metalloxyden leichter (z. B. manche Rohschlacken vom Eisenfrischen). Angaben über die Schmelztemperatur solcher Schlacken finden sich im Anhange auf Tabelle II.

---

2. Kapitel.

Chemische Arbeiten des Probirers.

Classification der Operationen.

§. 11. Allgemeines. Die chemischen Operationen werden entweder auf nassem Wege (Auflösen, Abdampfen, Fällen in Verbindung mit dem Filtriren oder Decantiren, Trocknen und Glühen der Niederschläge, Darstellung titrirter Flüssigkeiten etc.) oder auf trocknem Wege ausgeführt und bestehen letzteren Falles in einem Erhitzen der Körper bei oder ohne Luftzutritt in verschiedenen Temperaturen, wobei entweder noch keine Schmelzung (Glühen, Rösten) oder eine solche stattfindet (Schmelzen) oder flüchtige Körper ausgetrieben und dann wieder verdichtet werden sollen (Sublimation und Destillation).

A. Chemische Operationen auf trocknem Wege.

Operationen.

§. 12. Allgemeines. Es gehören hierher hauptsächlich das Glühen, Rösten, Schmelzen, Sublimiren und Destilliren. Beim Einsetzen der auf einem Probebrett etc. stehenden Proben in den Ofen muss eine gewisse Reihenfolge beobachtet werden. Bei Muffelöfen z. B. setzt man die letzte Probe von rechts in die linke Ecke der Muffel und fährt fort, von der Rechten zur Linken die Proben vom Probenbrett weg einzutragen.

Beim Herausnehmen kommt dann die letzte Probe rechts im Ofen links in das erste Loch des Probenbleches zu stehen und, indem man die Proben von der Rechten zur Linken aus dem Ofen nimmt, gelangen sie wieder in ihre ursprüngliche Stellung auf dem Probenbrette, so dass eine Verwechselung nicht möglich ist.

§. 13. Glühen, Brennen oder Calciniren. Beim Glühen sollen 1) nur durch die Wärme, und es bedarf dann des Zutrittes der Luft nicht, Aggregatzustände verändert (Glühen von Silberlegirungen vor dem Ausplatten, der Goldröllchen von der Quartation, von Quarz behuf Ablöschens in kaltem Wasser, um ihn mürbe zu machen etc.) oder flüchtige Substanzen ausgetrieben werden (Wasser und Kohlensäure aus Eisensteinen und Galmei, Wasser aus Borax, Sublimation von Schwefel und Arsen aus Schwefel- und Arsenkies, Verkohlung roher Brennstoffe etc.). Findet in letzterem Falle bei nicht ausgeschlossenem Luftzutritt eine höhere Oxydation, ohne dass sie beabsichtigt wird, statt, z. B. bei Spatheisenstein und manchen Manganverbindungen, so muss bei der Gewichtsbestimmung hierauf Rücksicht genommen werden (§. 148).

Zweck.

2) Man will bei Luftzutritt eine oxydirende Wirkung ausüben (Aschenbestimmung in Brennmaterialien, Verbrennen von Filtern, Umwandlung des Cementkupfers von der schwedischen Kupferprobe in Kupferoxyd etc.).

3) Durch Beschicken mit Zuschlägen sollen anderweitige chemische Reactionen herbeigeführt werden (Aufschliessen von in Säuren unlöslichen Substanzen, wie Silicate, Chromeisenstein, Darstellung von schwarzem Fluss, arsenicirendes Glühen von Nickel- und Kobalterzen etc.). Das Aufschliessen der Silicate geschieht am zweckmässigsten mit dem 4fachen Gewicht eines Gemenges von 13 Thln. kohlensauren Kali und 10 Thln. wasserfreien kohlensauren Natron.

Je nach dem Zwecke des Glühens geschieht dasselbe entweder in offenen (Röstscherben, Bleischerben) oder bedeckten Gefässen bei niedrigerer oder höherer Temperatur im Muffel-, Wind- oder Gebläseofen, auch wohl über Lampen. Zum Aufschliessen von in Säuren unlöslichen Körpern, z. B. Schlacken, bedient man sich entweder Thon-, Porzellan- oder Platintiegel.

§. 14. Rösten. Diese Operation, gewöhnlich eine Vorarbeit für nachfolgende Schmelzung, bezweckt das Erhitzen des Probirgutes bei Luftzutritt bis zu einer solchen Temperatur, bei welcher

Zweck.

ohne Eintritt von Schmelzung eine oxydirende Wirkung ausgeübt wird, in Folge dessen flüchtige Substanzen (Antimon, Arsen, Schwefel, Selen, Zink etc.) entweichen und Oxyde mit mehr oder weniger feuerbeständigen Metalloxydsalzen zurückbleiben. Aus letzteren lassen sich zum Theil durch ein reducirendes Rösten die Säuren abscheiden, so dass die zurückbleibenden Oxyde durch ein nachfolgendes passendes Schmelzen verschlackt oder reducirt werden können.

Wesentliche Bedingung ist beim Rösten, dass keine Schmelzung oder stärkere Sinterung des Probirgutes eintritt, weil sich letzteres sonst nicht vom Röstgefäss gut ablösen lässt und die röstende Oberfläche verringert wird. Je nach der Schmelzbarkeit der Probesubstanz ist demnach die Temperatur zu leiten; anfangs muss sie stets schwächer sein und allmälig in dem Masse stärker werden, als sich die Schwefel-, Antimon- und Arsenverbindungen zersetzen und die daraus gebildeten strengflüssigeren Oxyde zunehmen. Zerknisternde Substanzen (z. B. Bleiglanz) müssen sehr fein gerieben und zu Anfang der Röstung im Scherben bedeckt gehalten werden.

Röstverfahren. Das Probirgut wird auf einem Röstscherben (Taf. VI. Fig. 72—74) in der Weise zur Vermehrung der Oberfläche ausgebreitet, dass man von der Mitte nach dem Rande hin mittelst eines Spatels lose radiale Furchen zieht und in der Mitte sich nur eine dünne Schicht befindet. Der Röstscherben ist zuvor mittelst eines Borstenpinsels mit Röthel (sehr fein geriebener Rotheisenstein mit Wasser angemengt) ausgestrichen und langsam getrocknet, um ein Anhaften beim etwaigen Sintern zu vermeiden. Ein Ausstreichen mit Kreide, wie es beim Rösten von Eisenerzen erforderlich ist, gestattet kein so gutes Ablösen. Ein sehr leichtschmelziges Röstgut, z. B. Blei, Arsen oder Antimon enthaltendes, wird anfänglich wohl nur bis zur Hirsekorngrösse zerkleint, auch wohl in einem Häufchen auf den Scherben gethan. Man bringt dann den Inhalt des Scherbens im vordern Theile der Muffel bei langsam steigender Temperatur zum Glühen, dreht denselben zum gleichmässigeren Zutritt der Luft von Zeit zu Zeit um 180° und sucht die Temperatur entweder so zu leiten, dass gar keine Sinterung eintritt, oder man lässt das Röstgut eben so weit zusammenbacken, dass man es im Ganzen umdrehen und die untere gewölbte Fläche zu oberst bringen kann, wodurch die Röstung beschleunigt wird (Rösten mit dem Hute). Es erfordert in diesem Falle viel Uebung, gerade den richtigen Grad der Sinterung

hervorzubringen, bei welchem die Masse noch hinreichend locker bleibt. Ein Umrühren des Röstgutes im Ofen mit einem Haken führt zu Verlusten, desgleichen ein Zerknistern, in welchem letzteren Falle man, wie bemerkt, den Scherben bis zum Aufhören desselben vom Anfange an mit einem zweiten Scherben bedeckt hält (Müsen).

Man nimmt von Zeit zu Zeit die Scherben aus dem Ofen und reibt die Masse im Scherben in der Weise auf, dass man mit der Schneide des Röstspatels (Taf. VI. Fig. 125) etwa Gesintertes losbricht und dieses mit dem Knopfe desselben feinreibt. Hat eine stärkere Sinterung stattgefunden, so bricht man die Masse vom Scherben völlig los und reibt sie in einer gusseisernen Reibschale (Taf. VI. Fig. 117) auf.

Man wiederholt diese Operation des Erhitzens und Aufreibens — je nach der leichtern oder schwierigern Röstbarkeit der Substanz — so oft, bis sich aus dem Röstgut keine Dämpfe und durch den Geruch wahrzunehmende Gase (schweflige Säure, Arsensuboxyd) mehr entwickeln und dasselbe ein erdiges Ansehn angenommen hat. Das Röstgut enthält alsdann ein Gemenge von Oxyden und schwefel-, antimon- und arsensauren Salzen, je nachdem im Erz Schwefel-, Antimon- oder Arsenmetalle vorhanden waren. Um diese Salze zu zerlegen, mengt man in die Masse 1—2 Volumtheile Holzkohlenpulver oder 20—25% Graphitpulver ein, bedeckt den Röstscherben mit einem leeren Scherben und versetzt dessen Inhalt in der Muffel in Rothgluth, wobei jene Salze unter Entwicklung von schwefliger, antimoniger und arseniger Säure sich grossentheils zersetzen, aber theilweise auch wieder zu Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen reducirt werden. Nach einiger Zeit nimmt man den leeren Deckelscherben ab und gestattet so lange Luftzutritt, bis der Kohlenstoff völlig verbrannt, — was man an dem Aufhören des Glimmens wahrnehmen kann —, und man somit sicher ist, dass die beim Glühen mit Kohle im bedeckten Scherben regenerirten Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle unter Entlassung flüchtiger Säuren grossentheils wieder in Oxyde übergegangen sind. Da hierbei aber auch wieder eine geringe Bildung von Metallsalzen stattgefunden hat, so muss, wenn es auf höchst vollständige Röstung ankömmt, das Röstgut aufgerieben, abermals mit einer geringern Kohlenstaub- oder Graphitmenge geglüht und wie vorhin behandelt werden. Wie oft dieses Aufreiben und Einmengen von Kohle (gewöhnlich 2—3 mal) erforderlich ist, sowie überhaupt die Dauer

des Röstens richtet sich ganz nach der Beschaffenheit des Röstgutes. Am leichtesten verwandelt sich z. B. Schwefeleisen in Oxyd, der Reihe nach schwieriger Schwefelkupfer, Schwefelzink, Schwefelblei, Arsen- und Antimonmetalle.

Trotz des wiederholten reducirenden Röstens kann nach dem Verbrennen der Kohle immer noch eine geringe Menge schwefelsaures Salz zurückbleiben, welches zuletzt dadurch beseitigt wird, dass man das erkaltete Probirgut in einem eisernen (nicht messingenen) Mörser mit 20—50% kohlensaurem Ammoniak zusammenreibt, das Gemenge in dem kalten Scherben auf einen Haufen bringt und diesen bedeckt so lange glüht, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr zeigt. Hierbei bildet sich flüchtiges schwefelsaures Ammoniak, indem die schwefelsauren Salze — die des Blei- und Wismuthoxydes fast vollständig, alle andern vollständig — zerlegt werden. Schwefelsaures Bleioxyd verliert in starker Glühhitze nur einen Theil seiner Schwefelsäure, leichter dagegen bei Gegenwart von Kieselsäure und Thon.

Nach dem Aufreiben ist das Röstgut jetzt zur weitern Verwendung fähig.

Als Reductionsmittel zieht man den Graphit dem Kohlenstaub vor, weil ersterer langsamer verbrennt und vollständiger zur reducirenden Wirkung kommt.

Strengflüssigere Erze, z. B. Kupferkies, kann man zur Abkürzung der Röstzeit von vornherein mit 2 Volum Kohlenstaub oder 20—25% Graphit versetzen, wo dann gleich anfangs die Bildung von Metallsalzen unterdrückt wird. Leichtschmelzige Substanzen würden hierbei zu stark sintern, z. B. Bournonit, Fahlerze (die antimonhaltigen sind leichter schmelzbar, als die arsenhaltigen).

Je mehr dampfförmige Producte (Antimon, Arsen, Blei, Zink) sich entwickeln und je höher die Rösttemperatur, um so grösser sind die Metallverluste, z. B. Silber- und Goldverluste. Nach PLATTNER[1]) verloren z. B. kiesige, zinkblendefreie Erze mit 0,05—0,06% Silber beim Rösten im Kleinen 1—10%, Zinkblende mit ähnlichem Silbergehalt 15—66% Silber. Nach MALAGUTI und DUROCHER kann bei Bleiglanz der Silberverlust auf 1/4 bis 1/2 von der Anlage an Silber steigen.

Zweck.

§. 15. Schmelzen. Bei dieser Operation wird das Probirgut für sich oder im Gemenge mit Zuschlägen tropfbar flüssig ge-

1) PLATTNER's Röstprozesse. 1859. S. 159, 184, 203, 209, 216, 237, 273. — KERL, met. Hüttenkunde. 1861. I. S. 89.

macht, wobei energischere chemische Reactionen eintreten und neue Verbindungen erzeugt werden, welche sich nach ihrem specifischen Gewicht über einander ablagern, gewöhnlich zu unterst das Metall [König, Regulus[1])], darüber die Schlacken, seltener noch zwischen beiden Speise und Stein. Beim Zerschlagen des erkalteten Probirgefässes behuf Entschlackung des Königs muss man um so vorsichtiger sein, je spröder derselbe ist, sonst aber mit dem Hammer immer dahin schlagen, wo der König liegt, weil man ihn dann nicht so leicht verliert.

Je nach dem Zwecke des Schmelzens kommen verschiedene Temperaturen, Schmelzöfen und Gefässe in Anwendung. Folgende Arten des Schmelzens lassen sich unterscheiden:

Oxydir. Schmelzen.

1) Oxydirendes Schmelzen, meist zur Trennung von Metalllegirungen, wobei entweder der Sauerstoff der Luft (Abtreiben von Werkblei, Gaarmachen von Schwarzkupfer auf dem Scherben, Verschlacken von Eisen, Kobalt und Nickel bei der Kobalt-Nickelprobe, Potaschenbleiprobe etc.) oder sauerstoffabgebende Zuschläge (Bleioxyd bei der Brennmaterialprobe und Silberprobe, Salpeter beim Kupfergaarmachen nach der cornischen Methode etc.) oder beide (Gaarmachen des Kupfers auf der Capelle, Ansiedeprobe etc.) als Oxydationsmittel dienen. Im ersten und letzten Falle geschieht das Schmelzen in offenen Gefässen (Capellen, Ansiede- und Gaarscherben) im Muffelofen, übrigens in offenen oder bedeckten Gefässen (Tiegeln, Tuten) in Muffel- und Wind-, auch wohl in Gebläseöfen. Die bei diesen Schmelzungen entstandenen Oxyde werden seltener von dem porösen Schmelzgefäss (Capelle), als von angewandten solvirenden Zuschlägen (Borax, Glas) etc. aufgenommen.

Reducir. Schmelzen.

2) Reducirendes Schmelzen. Ein solches kommt seltener für sich, als in Gemeinschaft mit einem solvirenden Schmelzen vor, wenn bei einer gewissen Temperatur ein Oxyd sich zu Metall reduciren soll, während andere Oxyde — bei dieser Temperatur nicht reducirbar oder nur auf eine niedrigere Oxydationsstufe übergehend, — durch Solvirungsmittel verschlackt werden (geröstete Blei-, Zinn- oder Kupfererze). Einfacher werden die Reactionen, wenn nur ein mit erdigen Substanzen gemengtes Oxyd reducirt und letztere durch Zuschläge verschlackt werden

1) Das Antimon spielte bei den Alchymisten eine Hauptrolle, seine Dämpfe machten das Gold spröde etc. Man schrieb ihm deshalb königliche Abstammung zu und nannte es einen König. Es ging dann dieser Name auch auf andere Metalle etc. über.

sollen (Eisenprobe). Das Reductionsmittel (Kohle, Mehl, Kolophonium etc.) wird entweder dem Probirgut beigemengt oder das Schmelzgefäss enthält dasselbe in Form einer Auskleidung (Kohlentiegel). Leicht reducirbare Metalloxyde geben mit Kohle Kohlensäure, weil die Temperatur zur Umwandlung derselben durch Kohle in Kohlenoxydgas nicht hinreichend ist, wie bei schwerreducirbaren Metalloxyden. Die reducirende Wirkung findet hauptsächlich durch Kohlenoxydgas, dann aber auch direct durch die feste Kohle statt; es spielen dabei die Massenwirkung und die Temperatur eine Hauptrolle (Verhalten von Zink gegen Kohlensäure und von Zinkoxyd gegen Kohlenoxydgas). Die Oxyde von Blei, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer, Nickel und Kobalt reduciren sich bei einer mehr oder weniger starken Rothglühhitze, während die Oxyde des Zinnes, Zinkes und Mangans dazu eine der Weissgluth sich nähernde Hitze oder eine solche erfordern.

Da sich beim reducirenden Schmelzen meist Gase in reichlicher Menge entwickeln und ein Aufblähen der Schmelzmasse bewirken, so muss man hinreichend geräumige Gefässe (Kupfer- und Bleituten) anwenden und dieselben bis nach vollendeter Entwicklung von verbrennendem Kohlenoxydgas (Abflammen) bei allmälig steigender Temperatur erhitzen. Das Schmelzen findet in bedeckten, seltener in offenen Tiegeln statt und empfiehlt es sich, zur Erhaltung einer reducirenden Atmosphäre, auf die Schmelzmasse im Tiegel ein Stückchen Kohle zu legen. Je nach der zu erzielenden Schmelztemperatur, entweder abhängig von der Reducirbarkeit der Oxyde (Blei- und Kupferproben) oder dem Schmelzpuncte des ausgeschiedenen Metalles (Roheisen), wendet man Muffel-, Wind- oder Gebläseöfen an.

Solvir. Schmelzen.

3) Solvirendes oder auflösendes Schmelzen. Ein solches kommt häufiger in Verbindung mit einem oxydirenden (S. 31) und reducirenden Schmelzen (S. 31) vor, als dass dasselbe für sich allein ausgeführt wird. In diesem Falle sollen sich entweder sämmtliche Beschickungsbestandtheile auflösen (Smalteprobe) oder mechanisch eingemengte Verbindungen gleichzeitig ausgeschmolzen werden (Lechprobe).

Die Solvirungsmittel sind nach Umständen basischer (Alkalien, Kalk, Flussspath etc.) oder saurer Natur (Borax, Glas, Quarz etc.). Je nachdem der freie Zutritt der Luft zur Probe nachtheilig ist (Lechprobe) oder nicht (Smalteprobe), wendet

man bedeckte oder offene Gefässe, Wind- oder Muffelöfen an, fügt auch in ersterem Falle wohl etwas Reductionsmittel zur Probe und legt auf dieselbe ein Stückchen Kohle.

Präcipit. Schmelzen.

4) Präcipitirendes oder niederschlagendes Schmelzen. Hierbei sollen aus Schwefelmetallen (Blei-, Wismuth- und Antimonprobe) oder aus Arsenmetallen (Probe für blei- oder wismuthhaltige Nickel- und Kobalterze) die Metalle durch Alkalien oder Eisen — besser in Form von Draht, als von Eisenfeile angewandt — ausgeschieden werden. Eine Beimengung von Kohle behuf Reduction der Alkalien zu Alkalimetallen begünstigt die Entschwefelung, so wie auch ein Stückchen auf die Probe gelegter Kohle den Luftzutritt zum Probirgut abhält. Je nachdem man Kohle einmengt (Bleiprobe mit Potasche, Mehl und Eisen, Nickel- und Kobaltprobe) oder nicht (Potaschenbleiprobe), müssen geräumigere oder kleinere Gefässe angewandt werden. In den meisten Fällen ist mit diesem Schmelzen auch ein solvirendes zur Verschlackung von Erden und Metalloxyden verbunden.

Mischendes Schmelzen.

5) Mischendes Schmelzen, zur Herstellung von Metalllegirungen durch Zusammenschmelzen von Metallen, z. B. von silberhaltigem Gold mit Silber und Blei auf der Kapelle.

Umschmelzen.

6) Umschmelzen, um dem Probirgut eine andere Gestalt zu geben, z. B. bei der Granalienprobe (S. 14).

Saiger-schmelzen.

7) Saigerschmelzen, um bei Luftabschluss aus einer strengflüssigen Masse einen leichtflüssigeren Bestandtheil auszuschmelzen (Schwefelantimonprobe).

Verfahren.

§. 16. Sublimiren und Destilliren. Das Probirgut, in luftdicht verschlossenen Gefässen (Glas-, Porzellan-, Eisen- und Thonröhren, Eisen-, Glas- oder Thonretorten etc.) erhitzt, entlässt dampfförmige Körper, welche in passenden Vorlagen entweder in festem Zustand als Sublimate (Arsen, Schwefel, Schwefelarsen) oder im flüssigen Zustand als Destillate (Quecksilber, Zink) aufgefangen werden.

B. Chemische Operationen auf nassem Wege.

Operationen.

§. 17. Allgemeines. Die dem Probirer vorkommenden, in analytisch chemischen Werken näher beschriebenen Operationen auf nassem Wege [1]) sind hauptsächlich nachstehende:

1) Näheres siehe in den analyt. chemischen Handbüchern S. 4.

Auflösen.

1) **Auflösen in Säuren.** Das möglichst fein geriebene Probirgut wird in einem des Spritzens wegen schief gestellten oder mit einem Uhrglase bedeckten Kolben oder einem mit solchem versehenen Becherglase oder in einer Porzellanschale auf dem Sandbade etc. unter einem gut ziehenden Schlote erhitzt, wobei man einen unnützen Säureüberschuss und zu hohe Temperatur, bei welcher die Säuredämpfe unbenutzt weggehn, vermeidet. Bilden sich bei der ersten Einwirkung der Säure Krusten am Boden, so müssen sie durch öfteres Schütteln zu Anfang abgelöst werden. Die Zersetzung ist geschehen, wenn entweder vollständige Lösung eingetreten oder bei bleibendem Rückstande dieser andere Eigenschaften (Farbe, Aggregatzustand etc.) wahrnehmen lässt, als der ursprüngliche Körper. Der meist weisse Rückstand rührt entweder von im Probirgut enthaltenen unlöslichen Bestandtheilen her (Quarz, Schwerspath, Thon etc.), oder solche haben sich erst während der Auflösung gebildet (schwefelsaures Bleioxyd, Chlorblei, antimonige Säure, Zinnoxyd etc.). Zuweilen lösen sich solche Rückstände beim Hinzufügen von Wasser auf, wenn das betreffende Metallsalz wohl im Wasser, nicht aber in einem Ueberschusse der Säure löslich ist (z. B. salpetersaures Bleioxyd in Salpetersäure). Ein in Wasser unlöslicher Rückstand muss entweder abfiltrirt werden oder kann in der Flüssigkeit bei weiterer Behandlung bleiben.

Sollte sich der Körper durch Säuren nicht zersetzen, so muss derselbe zuvor aufgeschlossen werden (S. 27).

Muss beim Lösen die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs vermieden werden (Fuchs'sche Eisenprobe, Fikentscher's Braunsteinprobe etc.), so thut man bei überschüssiger Säure in den Kolben etwas doppelt kohlensaures Natron und setzt rasch einen mit einer etwa 20 Cm. langen, nicht zu engen offenen Glasröhre versehenen Kork auf oder giebt dem durchbohrten Kork ein Kautschukventil, indem man eine Kautschukplatte mit 2 Nadeln über der Korköffnung befestigt (Taf. VI Fig. 103).

Schwefelmetalle.

Schwefelmetalle hinterlassen beim Auflösen häufig Schwefel, welcher, wenn er nicht durch und durch eine rein gelbe Farbe hat, beim Zusammenballen Probirgut mechanisch einhüllt. Man muss alsdann den Schwefel auf einem Porzellandeckel verbrennen und den Rückstand mit einigen Tropfen Säure behandeln. Durch ein 20—25 Min. langes Abrösten der Substanz lässt sich häufig die Ausscheidung von Schwefel vermeiden und

der grösste Theil des Eisens als Oxyd in Säuren unlöslich machen, so dass man Säure spart.

Mohr's Verfahren.

Fr. Mohr [1]) hat eine zweckmässige Aufschliessungsmethode namentlich für Kupfererze mitgetheilt, bei welcher sonst auf das Proberesultat schädlich einwirkende Substanzen grossentheils in Säure unlöslich gemacht werden. Man zersetzt oxydische Erze in einer bedeckten Porzellanschale mit etwas Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure, dampft zur Trockne, erhitzt bis zum Verschwinden der schwefelsauren Dämpfe und kocht die erkaltete Masse mit destillirtem Wasser, wobei schwefelsaures Kupferoxyd mit geringen Eisenmengen in Lösung geht, basisch schwefelsaures Eisenoxyd, Bleivitriol, Zinn- und Antimonoxyd aber im Rückstande bleiben. Schwefelhaltige Erze erfordern ein 2—3 maliges Eindampfen mit neuen Portionen Salpetersäure und wenig Schwefelsäure, wo dann während des stärkeren Erhitzens der ausgeschiedene Schwefel verbrennt. Entwickeln sich beim Aufgiessen der Salpetersäure noch rothe Dämpfe, so ist das Erz noch nicht vollständig zersetzt.

Abdampfen.

2) Abdampfen der Lösung. Das Abdampfen der Flüssigkeit zur theilweisen oder völligen Verjagung des Säureüberschusses oder zum Trockenmachen der Substanz durch weiter fortgesetztes Erhitzen geschieht entweder in dem Lösegefäss (Schwedische Kupferprobe) oder in einer mit einem Uhrglase oder mit Papierverschluss versehenen Porzellanschale — namentlich wenn sich die trockne, in Wasser unlöslich gewordene Substanz schwer vom Gefässe ablöst, z. B. bei behuf der Silberprobe mit Salpetersäure behandelten Eisensauen — oder bei grösserer Menge Flüssigkeit in einem Kolben mit der Vorsicht, dass namentlich gegen das Ende kein Spritzen stattfindet. Man vermeidet dies hauptsächlich durch Anwendung einer passenden Temperatur (Wasserbad) und Umrühren der teigigen Masse mit einem Rührstabe.

Fällung.

3) Fällung. Die abgedampfte trockne Masse wird entweder direct zur weiteren Probirung auf trocknem Wege verwandt oder mit Wasser, nöthigenfalls bei Zusatz von einigen Tropfen Säure behandelt, das Gelöste in ein Becherglas abfiltrirt und mit Fällungs- oder sonstigen Reactionsmitteln versetzt oder die mit Wasser behandelte Masse gleich ohne Filtration im ursprünglichen Lösegefäss angewandt. Das Fällen geschieht ent-

1) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie. I. 143.

weder bei gewöhnlicher Temperatur oder in Siedhitze, wo man dann das Glas auf ein durch Gas oder eine Lampe erhitztes Drahtnetz, auf einem Dreifuss ruhend, stellt (Titrirproben) oder das Erhitzen im Sandbade, auf einer erhitzten Eisenplatte etc. (Schwedische Kupferprobe) vornimmt. Die richtige Menge des Fällungsmittels zu nehmen, erfordert nicht selten Uebung und die genaue Kenntniss der Eigenschaften der Niederschläge.

Filtriren und Decantiren.

4) Filtriren und Decantiren. Der in einem Gestell befindliche Trichter mit 60° Wandneigung nimmt ein glatt anzulegendes und nicht bis zum Trichterrand reichendes Papierfilter auf, welches zum Zusammenziehen der Poren mit Wasser benetzt wird. Man lässt den in der Lösung enthaltenen Rückstand sich erst etwas setzen, giesst dann zunächst die klare Flüssigkeit an einem Glasstab herab oder direct aus dem Kolben gegen die Seiten des Filters, versetzt den Rückstand im Glase noch ein oder mehrmal mit heissem Wasser, lässt setzen, giebt das Klare aufs Filter und zuletzt erst den Rückstand, damit sich das Filter möglichst wenig verstopft. An den Glaswänden hängenbleibende Theilchen werden mittelst Spritzflasche und eines Federchens oder eines Kautschukröhrchens am Ende des Rührstabes aufs Filter gebracht. Zuweilen braucht der Rückstand beim hinreichenden Auswaschen im Löseglase gar nicht aufs Filter gethan zu werden. Mittelst gewöhnlichen oder destillirten Wassers, kalten oder heissen, in einem Wasserkessel oder einer Spritzflasche (Taf. VI. Fig. 105) wird der Inhalt des Filters unter möglichstem Aufrühren seines Inhaltes gewöhnlich so lange ausgewaschen, bis ein oder mehrere Tropfen des Filtrats in einer Porzellanschale verdunstet keinen Rückstand hinterlassen. Zuweilen genügt es, das Auswaschen nur so weit fortzusetzen, bis die ablaufenden Tropfen nicht mehr auf Lakmuspapier reagiren (Schwedische Kupferprobe) oder deren Färbung völlig verschwunist (z. B. bei colorimetrischen Proben). Bevor man neues Wasser auf das Filter giebt, muss das vorige völlig abgelaufen sein und zur Verhütung des Spritzens die schräg abgeschnittene Spitze der Trichterstange am Filtergefäss anliegen.

Setzt sich der Niederschlag in der Flüssigkeit gut ab, und zwar schon in der Kälte oder nach vorherigem Erhitzen (Schwefelkupfer) oder starkem Schütteln (Chlorsilber), so giesst man die geklärte Flüssigkeit von demselben ab, wäscht unter wiederholtem Decantiren aus und bringt den festen Körper entweder auf ein Filter oder wenn er sich sehr gut absetzt und in einem Kolben be-

findet, gleich in das Trocknungsgefäss (Porzellantiegel, Thontiegel etc.), indem man den Kolben mit Wasser füllt, das Trocknungsgefäss auf den Kolbenhals hält, den Kolben mit dem Gefäss umkippt, sich den Inhalt des ersteren in letzteres völlig entleeren lässt, dann den Kolben seitwärts bei geneigtem Gefäss abzieht, das Wasser aus letzterem vorsichtig abgiesst und den Rückstand trocknet (Schwedische Kupferprobe) oder glüht (Goldprobe, Reinigung des Zinnsteins durch Digestion mit Säuren).

Trocknen der Niederschläge.

5) Trocknen und Glühen der Niederschläge. Beim Decantiren auf die oben angegebene Weise zurückgebliebene feste Substanzen werden auf ihrer Unterlage direct im Sandbade oder auf einer andern Wärmequelle (S. 16) so lange bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet, bis zwei nach einander vorgenommene Wägungen gleiche Resultate geben (Cementkupfer bei der schwedischen Kupferprobe) oder sie werden nach kurzem Trocknen gleich unter der Muffel geglüht (Goldproben).

Befinden sich die Substanzen auf einem gewogenen Filter, (§. 148, Nr. 2) so muss das Trocknen bei 100° C. im Wasserbade oder sonstwie (S. 16) geschehen (z. B. bei BERTHIER's Methode zur Bestimmung der schlackengebenden Bestandtheile in Eisensteinen).

Soll das Filter demnächst verbrannt werden, so nimmt man dasselbe nebst Inhalt aus dem Trichter, trocknet es zusammengefaltet auf und zwischen Fliesspapier möglichst aus, setzt dasselbe in einem bedeckten Röstscherben im Muffelofen einer allmälig steigenden Temperatur aus, bis keine brennenden Verkohlungsgase mehr entweichen, und lässt dann bei abgenommenem Deckel das verkohlte Filter bei Luftzutritt verbrennen, worauf man den Rückstand wiegt. Soll letzterer noch auf trocknem Wege einer reducirenden Schmelzung unterworfen werden (z. B. bei der Schwefelsäurebleiprobe), so braucht das Filter nicht zu verbrennen, sondern nur zu verkohlen, worauf man die Masse aufreibt und beschickt.

Lässt sich das Filter mit dem Niederschlage nicht bequem vom Trichter nehmen, so stellt man denselben auf ein umgekehrtes Becherglas ohne Boden (Taf. IV. Fig. 59) oder auf ein abgestumpft konisches durchlöchertes Weissblech- oder Thongefäss oder in einem mit Eisendrahtquarres versehenen Gestell aufs Sandbad etc. und erhitzt dasselbe nach dem Trockenwerden wie oben im bedeckten Ansiedescherben.

Massanalyt. Operationen.

6) Massanalytische Operationen. Von dem allgemeinen Verfahren bei Massanalysen war bereits (S. 2) die Rede.

Reactionen. Die Vollendung der Reaction (Reactionsende) durch die Normallösungen giebt sich durch sichtbare Erscheinungen in der Art zu erkennen, dass

a) der aus Säure oder Base bestehende zu untersuchende Körper von der Normalflüssigkeit gerade gesättigt wird, was eine Ent- oder veränderte Färbung der Lösung zu erkennen giebt (Sättigungsanalysen, z. B. für Säuren, Potasche, Soda etc., PARKES' Kupferprobe);

b) die zu bestimmende Substanz durch die Normalflüssigkeit präcipitirt und das Reactionsende am Aufhören des Niederschlages erkannt wird (Fällungsanalysen, z. B. PELOUZE's Kupferprobe, GAY-LUSSAC's Silberprobe etc.);

c) der zu ermittelnde Körper von der Normalflüssigkeit oxydirt oder reducirt wird, wobei das Auftreten oder Verschwinden gewisser Farben das Reactionsende anzeigt (Oxydations- und Reductionsanalysen, z. B. SCHWARZ' Kupferprobe, MARGUERITTE's Eisenprobe etc.).

Operationen. Die massanalytischen Operationen sind hauptsächlich folgende:

Titrestellung. a) Bereitung der Normallösungen (Titrestellung). Diese kann, aber stets bei einer gewissen Temperatur, gewöhnlich 15 oder 17,5° C. (14° R.) auf zweierlei Weise geschehen:

α) Um ohne alle Rechnung gleich den Procentgehalt einer Substanz zu erfahren, wägt man bei Reagentien, welche vollständig rein, wasserfrei und trocken sind oder einen ganz bestimmten Feuchtigkeitsgehalt besitzen (z. B. Kleesäure, kohlensaures Natron, chromsaures Kali etc.), für die Normallösung 1 Aequivalent oder $^1/_{10}$ Aequivalent davon ab und löst dasselbe in 100 Vol. destillirten Wassers auf. Wird nun zum Versuche ebenfalls resp. 1 Aeq. oder $^1/_{10}$ Aeq. der Probesubstanz abgewogen und in Lösung gebracht, so entspricht jedes beim Titriren verbrauchte einzelne Volumen der Normallösung einem Procente der abgewogenen Probe. Um z. B. den Gehalt einer Schwefelsäure an wasserfreier Schwefelsäure mittelst kohlensauren Natrons zu bestimmen, löst man von letzterem $^1/_{10}$ Aeq. = 5,3 Gramm und verdünnt auf 100 Vol., von ersterer $^1/_{10}$ Aeq. = 4 Gramm. Gewöhnlich stellt man sich eine grössere Menge Normallösung mit Atomtitre dadurch her, dass man das abgewogene Reagenz (1 Aeq., $^1/_{10}$ Aeq. etc.) in einem Literkolben (Taf. VI. Fig. 109) in destillirtem Wasser, wenn nöthig bei erhöhter Temperatur, auflöst und die Lösung bis zu einem Liter (1000 C. C.)

an der Marke *a* verdünnt. Das untere Flüssigkeitsniveau muss mit der Marke *a* der Flasche zusammenfallen. Die Normallösung wird in einer trocknen, gut verschliessbaren Flasche aufbewahrt.

β) Sind die Reagentien nicht von der oben angegebenen Beschaffenheit (Chamäleon, Zinnchlorür etc.), so lässt sich der Normallösung kein Atomtitre geben. In solchem Falle bringt man eine beliebige Menge Reagenz in einen Literkolben, löst sie darin, verdünnt mit destillirtem Wasser bis zu 1 Liter und bestimmt ihren Titre dadurch, dass man von dem mittelst der Normallösung demnächst zu bestimmenden Körper von grösster Reinheit (Eisen, Zink, Kupfer, Silber etc.) eine beliebige Menge, z. B. 1 Gramm, abwiegt, auflöst und beobachtet, wie viel C.C. Normallösung bis zur Hervorbringung des Reactionsendes verbraucht werden. Man kann dann leicht berechnen, wie viel von dem zu bestimmenden reinen Körper 1 C. C. Normallösung entspricht. Für die eigentliche Untersuchung wiegt man dann von der Probesubstanz je nach ihrer Reichhaltigkeit 0,5—1 Gramm und mehr ab.

Verändert sich die Normallösung leicht (z. B. Zinnchlorür), so muss ihr Titre öfters bestimmt werden. Mit dem Grade der Verdünnung der Normallösung werden zwar die Fehler beim Ablesen kleiner, geht man aber zu weit damit, dann nimmt die Genauigkeit auch wieder ab, weil man mit zu grossen Flüssigkeitsmengen und zu grossen und weiten Gefässen operiren muss.

Zur Erzielung genauerer Resultate beendigt man den Versuch wohl mit einer Lösung, welche durch 10fache Verdünnung der Normallösung entsteht (Zehntlösung).

Titriren.

b) Titriren. Man stellt die Bürette (Taf. VI. Fig. 111; Taf. VII. Fig. 135) im Stativ gegen ein Fenster oder eine helle Wand in solcher Höhe auf, dass man vom Nullpunct bis zum untersten Striche das Auge leicht in die richtige Lage versetzen und das Gefäss mit der Probelösung (Kolben, Becherglas) bequem darunter stehen kann. Nachdem die Bürette mit der Normallösung bis über den Nullpunct gefüllt, dann so viel herausgelassen worden, bis ihr Niveau auf dem Nullpunct einsteht, entlässt man so viel Normallösung in die Probelösung, bis das Reactionsende eintritt, welches sich je nach Art der Analyse (S. 38) durch Farbenänderung, Aufhören einer Fällung etc. zu erkennen giebt. Eine Farbenänderung tritt entweder ein, wenn die Normallösung (z. B. Chamäleon) oder die Probeflüssigkeit (ammoniakalische Kupferlösung) gefärbt ist, oder man setzt eine besondere Substanz

(Indicatorsubstanz) hinzu, welche durch frei werdendes Reagens augenfällig verändert wird (Lakmustinctur, Stärke- und Jodkaliumlösung). Da bei Fällungsanalysen das Aufhören der Fällung zuweilen nicht deutlich erkannt werden kann, so wendet man dann auch hier solche Indicatoren an (z. B. Eisenchlorid bei der Zinkprobe), insofern die Lösungen nicht selbst gefärbt sind (PELOUZE's Kupferprobe).

Während man mit der linken Hand durch Lüften des Stopfens oder Quetschhahnes der Bürette die Normalflüssigkeit ausfliessen lässt, wird mit der rechten Hand die Flüssigkeit im Becherglase mit einem Rührstab umgerührt oder bei Anwendung eines Kolbens in diesem geschwenkt.

Man macht stets zwei Versuche in der Weise, dass man z. B. die Probelösung, welche eine abgewogene Menge Probirgut aufgelöst enthält, im graduirten Cylinder (Taf. VI. Fig. 110) auf 100 oder 200 C. C. verdünnt, mit einer Pipette (Taf. VI. Fig. 112) 10 oder 20 C. C. herausnimmt und diese titrirt; bei dem zweiten Versuche nimmt man eben so viel C. C. Lösung heraus, lässt dann aber gegen das aus dem ersten Versuche ungefähr gekannte Ende der Reaction die Normallösung nur tropfenweise zufliessen. Die Berechnung ist dann einfach. Ueber das Verfahren beim Ablesen an Büretten siehe §. 45, 3 c.

Bei den Versuchen muss die Temperatur der Normallösung nahezu dieselbe sein, bei welcher sie bereitet worden.

II. Abschnitt.

Apparate zur Wärmeerzeugung.

Apparate.

§. 18. Allgemeines. Zur Hervorbringung höherer Temperaturen wendet man Oefen (Muffel-, Wind- und Gebläseöfen) an; mindere Temperaturen (zum Auflösen, Abdampfen, Trocknen etc.) werden durch verschiedene Vorrichtungen erzielt.

1. Kapitel.

Vorrichtungen zur Erzeugung höherer Temperaturen. (Probiröfen.)

Eintheilung der Oefen.

§. 19. Allgemeines. Je nach dem Zwecke des Erhitzens und der hervorzubringenden Temperatur wendet man Muffel-, Zug- oder Gebläseöfen, auch wohl besondere Destilliröfen an. Ist der Zutritt von Luft zum Probirgut erforderlich (Rösten, oxydirendes Schmelzen), so bedient man sich eines Muffelofens, seltener eines eigentlichen Flammofens mit seitlicher Feuerung und Herd (z. B. in WALKER's Bleihütte zu Deebank in Flintshire zum Abtreiben einer grösseren Anzahl Proben von Pattinson'schem Blei); in allen übrigen Fällen, wo ein solcher Luftzutritt schadet oder indifferent ist, kommen sämmtliche Ofenarten zur Anwendung und hängt die Auswahl der einen oder anderen meist von der Höhe der darin zu erzielenden Temperatur ab.

A. Muffelöfen.

Wesen eines Muffelofens.

§. 20. Allgemeines. Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass ein aus feuerfestem Thon oder Eisen hergestellter halbcylindrischer hohler Körper (Muffel), hinten geschlossen, vorn offen und unterwärts mit einem flachen Boden (Muffelblatt) versehen, von aussen in einem prismatischen oder cylindrischen Raum erhitzt und die aufgenommene Wärme dem in einem Gefäss darin befindlichen Probirgut hauptsächlich durch Strahlung mitgetheilt wird. Man wendet solche Oefen, in denen sich keine viel höheren Temperaturen als die des schmelzenden Goldes und Kupfers (etwa 1200° C.) erzeugen lassen, stets an, wenn behuf Hervorbringung von Oxydationsprozessen ein Luftzutritt zum Röstgut erforderlich ist; sie können aber auch nur zur blossen Wärmeerzeugung dienen, so dass ein Muffelofen der mannichfachsten Anwendung fähig ist, wenn nur nicht zu hohe Temperaturen erforderlich sind.

Constructionsverschiedenheiten.

Die Abweichungen in der Construction haben ihren Grund hauptsächlich in der Beschaffenheit des zu Gebote stehenden Brennmaterials (meist Holzkohlen, Steinkohlen, Braunkohlen oder Koks) und Baumaterials (Eisen, Thonplatten, feuerfeste Steine); ihre Grösse richtet sich nach der Menge der darin anzustellenden Proben.

Holzkohlenmuffelöfen.

§. 21. Holzkohlenmuffelöfen. Wegen geringen Aschengehalts und leichter Verbrennlichkeit der Holzkohlen lassen solche Oefen eine einfache Construction zu und gestatten ein bequemes, bei hohen Holzkohlenpreisen aber theures Arbeiten. Man wendet am besten harte Kohlen, namentlich Buchenholzkohlen, in faust- bis wallnussgrossen Stücken je nach der Grösse des Ofens an.

Nach den Verschiedenheiten in der Construction sind folgende Ofenarten in Anwendung:

Transport. und feststeh. Oefen.

1) Transportable und feststehende Muffelöfen. Letztere, aus feuerfesten Steinen aufgemauert, sind die billigsten Oefen und empfehlen sich besonders für Laboratorien, in denen fortlaufend probirt wird. Bei ihrem stärkeren Mauerwerk halten sie die Hitze besser zusammen, aber einmal in Gluth, lassen sie keine rasche Regulirung derselben zu. Die weniger Raum einnehmenden und der Localität entsprechend zu placirenden transportabeln Oefen bestehen entweder aus Eisenblech, innen auf angenieteten Federn mit einem Thonbeschlage versehen, auch wohl mit feuerfesten Steinen ausgekleidet, oder aus mit eisernen Bändern umgebenen Thonplatten. Letztere Oefen sind zwar weniger dauerhaft, als erstere, kosten aber weniger und gestatten wegen minderer Ausstrahlung von Wärme ein bequemeres Arbeiten.

Die Oefen müssen unter einer Esse stehen, weniger zur Hervorbringung von Zug als zur Ableitung der Verbrennungsproducte.

Transport. Oefen.

a) Beispiele für transportable Oefen.

α) Münz- oder Feinprobenofen aus Eisenblech im Clausthaler Laboratorium (Taf. I. Fig. 1—3). *a* Umhüllung von zusammengenietetem starken Eisenblech, innen mit angenieteten Federn zur Aufnahme des etwa 15—20 Mm. starken Thonbeschlages *b* versehen, welcher vor dem Anfeuern des Ofens erst gehörig austrocknen muss. *c* thönerne Muffel von 15,5 Cm. Länge, 5,5 Cm. Höhe, 10,6 Cm. Breite und 8 Mm. Wandstärke, das 17,5 Cm. lange, 12 Cm. breite und 13 Mm. dicke Muffelblatt auf den Traillen *d* ruhend und mit Zugöffnungen *e* von 32 Mm. Länge und 10 Mm. Höhe versehen. *f* bewegliches Eisenblech. *g* Muffelöffnung. *h* und *i* Zugcanäle. *k* Schieber. *l* Esse oder Dom mit Kohlentrichter. Die Asche wird durch die Oeffnung *h* ausgeräumt. Die Federn zum Anhaften des Thonbeschlages (Gemenge von Lehm, Schebe und Kuhhaaren) sind angenietete, krumm gebogene Eisenblechstreifchen oder man schlägt auch

wohl Nägel ein, deren Spitzen umgebogen und woran Gitter von Draht angebracht werden.

In der Hannoverschen Münze hat ein solcher Ofen 32 Cm. äussere Breite und 30 Cm. Höhe; aus letzterer zieht sich der Ofen nach oben auf 15 Cm. Höhe auf 22 Cm. zusammen. Die Höhe des 30 Cm. hohen Unterkörpers vertheilt sich wie folgt: 2 Cm. hoher Eisenreif, 8 Cm. Zwischenraum mit der unteren Zugöffnung, 5 Cm. breiter Eisenreif, 8 Cm. Zwischenraum für die Muffelmündung, 3 Cm. breiter Eisenreif, 5 Cm. bis zur beginnenden Abschrägung, welche die oberste Zugöffnung enthält. Die Muffel, fest am Bodenblatt, hat 9 Cm. lichte Weite und 7$^1/_8$ Cm. lichte Höhe bei 14 Cm. Länge. Zuglöcher an beiden Seiten und hinten sind 3 Cm. breit und $^3/_4$ Cm. hoch. Dicke der Muffelwände $^3/_4$ Cm.

Man schliesst auch wohl die Münzöfen an der Vorderseite durch zwei Thüren, deren oberste zum Chargiren dient (Taf. V. Fig. 67, K).

β) Grosser Oberharzer Muffelofen von Eisenblech (Taf. I. Fig. 4—6). Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung, wie in Fig. 1—3. Die Muffel *c* ist 36 Cm. lang, 31 Cm. breit und 18,5 Cm. hoch bei 14 Mm. Wandstärke. Höhe der Zuglöcher *e* 22, Länge 90 Mm., Weite der beiden Zuglöcher *n* 13 Mm. Das Muffelblatt hat bei 17 Mm. Dicke 39 Cm. Länge und 35, 5 Cm. Breite.

γ) Grosser Oberharzer Probirofen aus Thonplatten für Blei-, Kupfer-, Silberproben etc. (Taf. I. Fig. 7). *a* 4 Platten aus feuerfestem Thon, in einen Falz der Bodenplatte *b* eingelassen, welche auf einer Eisenplatte ruht. *c* Muffel, von denselben Dimensionen, wie in Fig. 4—6. *d* quadratische Traillen von Schmiedeeisen. *f* Eisenblech. *g* Muffelöffnung. *h* und *i* Zugcanäle. *k* Schieber. *l* Kohlentrichter auf dem aus einem Stücke bestehenden abgestumpft pyramidalen Ofentheil *o*. *m* Eisenbänder, welche vorsichtig zusammengeschroben werden. Ein neuer Ofen muss langsam angefeuert werden, nachdem alle Fugen mit Thon verschmiert worden.

Festgemauerte Oefen.

b) Beispiele für festgemauerte Muffelöfen. Man wendet solche Oefen mit grösseren Dimensionen für Blei-, Silber- und Kupferproben an und giebt ihnen im Allgemeinen die Einrichtung der beweglichen (Taf. I. Fig. 4—7) bei einer Mauerstärke von etwa 10—15 Cm. und passender Verankerung.

Die älteren Freiberger Probiröfen[1]) waren unbewegliche Holzkohlenöfen und von den in der hierunter stehenden Quelle angegebenen Dimensionen.

Holzkohlenöfen mit oder ohne Rost.

2) Holzkohlenöfen mit oder ohne Rost unter der Muffel. Wenngleich durch den Rost ein lebhafterer Zug und eine gleichmässigere Vertheilung der Hitze erreicht wird, so versieht man grössere Probiröfen seltener damit, weil darin die Hitze leicht zu hoch steigt, es sei denn, dass besonders hohe Temperaturen hervorzubringen sind (z. B. für Smalteproben in Blaufarbenwerken). Dagegen erhalten kleinere Oefen, z. B. Münzöfen, wohl einen Rost und einen Dom, um schneller die erforderliche Hitze zu erzeugen. Es befindet sich dann in dem Dom eine mit einer Thür verschliessbare Oeffnung zum Aufgeben der Kohlen, einige Zoll unter der Muffel der Rost und unter diesem ein Aschenfall.

Beispiele für solche Oefen ohne Rost sind bereits im Vorhergehenden gegeben, ein kleiner Ofen mit Rost, wie er in Münzwerkstätten häufig für Silber- und Goldproben angetroffen wird, hat folgende Einrichtung (Taf. I. Fig. 8, 9). *a* eiserne Ummantelung mit einem Thonfutter *b*. *c* Muffel. *d* Tragstäbe für das Muffelblatt *g*. *e* Roststäbe. *f* Eisenblech. *h* Muffelöffnung. *i* und *k* Zuglöcher. *l* Oeffnung, zum Rost führend. *m* Schieber. Man kann die Ofenmündung mit einem sich nach oben auf 0,095 M. Weite verjüngenden 0,7 M. hohen eisernen Dom versehen, welcher unten an der Vorderseite die durch eine Thür zu verschliessende Aufgebeöffnung enthält. Es zieht der Ofen jedoch auch ohne Dom ganz gut.

Holzkohlenöfen mit thönerner und eis. Muffel.

3) Holzkohlenöfen mit thönerner oder gusseiserner Muffel. Grössere Probiröfen haben stets Muffeln aus feuerfestem Thone, welche zur Verhütung des Springens am besten auf dem Muffelblatt isolirt stehen, so dass man auch beim Schadhaftwerden den einen Theil ohne den andern auswechseln kann (Taf. I. Fig. 1—9). Zur Hervorbringung von Zug in der Muffel versieht man dieselbe an ihren unteren Seitenwänden mit oblongen Zuglöchern *e* und an der Hinterwand mit kleinen runden Löchern *n* in verschiedener Höhe. Bei Oefen mit rapidem Zuge (Steinkohlenöfen) bleiben wohl die Zuglöcher in der Muffel weg, wenn ein zu scharfer Zug für die Proben nachtheilig ist.

Bei kleineren Oefen (Münzöfen) kommen auch eiserne

1) Berthier-Kersten's Probirkunst. I, 144.

Muffeln zur Verwendung, welche mit dem Boden in einem Stück gegossen sind (Taf. I. Fig, 10 und 11). Wegen besserer und gleichmässigerer Leitung der Wärme gestatten sie z. B. das Abtreiben von Blei in Capellen ganz vorn an der Muffelmündung, wobei man die Probe besser beobachten und die Luft gleichmässiger einwirken lassen kann, und es bedarf keiner so sorgfältigen Vertheilung des Feuers um die Muffel herum, wie bei thönernen. Da sich keine Zugöffnungen in den eisernen Muffeln befinden, so geht das Abtreiben zwar langsamer, aber die Metallverflüchtigung wird schwächer. Man giesst sie zur längeren Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur in den Wänden stark und giebt ihnen wohl zu demselben Zwecke am hinteren Theil noch eine besondere Verstärkung (Taf. I. Fig. 11). Theurer, als thönerne Muffeln, haben sie eine längere Dauer, werden aber auch allmälig durch Einwirkung von Luft und Hitze zerstört.

Die Muffeln ruhen im Ofen entweder auf Traillen oder sind nur am Vordertheile an der Ofenwand befestigt (Taf. I. Fig. 11).

Koksmuffelöfen.

§. 22. Koksmuffelöfen. Diese Oefen erhalten wegen der schwereren Verbrennlichkeit der Koks meist einen Rost und nach Umständen auch einen Schornstein, je nachdem man verschieden hohe Temperaturen hervorbringen will; es kann aber der Rost auch fehlen. Die Asche ist schwieriger auszuräumen, als bei Holzkohlen, greift die Ofenwände und die Muffel stärker an und die Temperatur ist in dem einmal in Gluth befindlichen Ofen auch schwieriger zu reguliren. Die Koks werden am besten in Ei- bis Wallnussgrösse angewandt.

Beispiele.

Als Beispiele für solche Oefen sind folgende anzuführen:

a) Holzappler Probirofen mit Rost (Taf. V. Fig. 69; Taf. VI. Fig. 70, F).

b) Oberschlesischer Koksofen ohne Rost (Taf. I. Fig. 15—18). *a* gusseiserner Kasten, mit feuerfesten Steinen *b* ausgekleidet. *c* Muffel, auf Tragsteinen *d* und Stützen *e* ruhend. *f* Muffelmündung. *g* und *h* Zuglöcher. Durch *h* wird die Asche ausgezogen.

c) Zu Par in Cornwall befindet sich oberhalb der über einem Rost liegenden Muffel im Gewölbe eine mit Deckel verschliessbare Oeffnung zum Einbringen der Koks und seitlich im Gewölbe geht ein 20 Fuss hoher Schornstein ab.

d) Kleinere Probiröfen (Münzöfen). In der Pariser

Münze wandten PELIGOT und LEVOL[1]) Koksöfen mit zwei einander gegenüber liegenden Muffeln, einer grössern und einer kleineren an, wobei aber die Wärmeausstrahlung der grossen glühenden Muffel den Probirer belästigte, auch die Arbeiten des einen oft durch die des andern behindert wurden. Man hat zur Vermeidung dieser Uebelstände zwei gleichgrosse Muffeln neben einander gelegt und spart dabei gleichzeitig die Hälfte Koks gegen früher, indem man bei vierstündiger Feuerung des Ofens durchschnittlich nur $^1/_2$ Hektoliter Koks verbraucht.

Der neue Ofen[2]) hat nachstehende Einrichtung (Taf. I. Fig. 12—14). *a* Muffeln, vorn auf dem Gemäuer ruhend und hinten durch Träger *b* gestützt. *c* Thonplatte mit Eisenreif umgeben, auf welcher sich die Schieber *d* für die Muffelmündungen *e* bewegen. *f* Rost, aus zwei Theilen bestehend, damit man ihn von oben her, ohne den Dom abzuheben, einbringen kann. *g* Oeffnungen zum Ausräumen der Asche, Einbringen von Koks etc. *h* Oeffnung zum Aschenfall. *i* Oeffnung, mit einer um die Angel *k* drehbaren eisernen Thür verschliessbar, welche mittelst der bei *l* befestigten Schwengel *m* und *n* von beiden Seiten geöffnet werden kann. Der Schwengel *n* hat eine Führung, damit er sich nicht senken kann oder damit er bei theilweise geöffneter Thür stehen bleibt, und ist mit einem Schirm *o* zum Schutz der anfassenden Hand gegen die Hitze versehen. Durch Oeffnen oder Schliessen der Oeffnung *i* regulirt man die Hitze im Ofen und giebt durch dieselbe auch Koks auf. *p* Platte zum Aufstellen der Capellen.

e) GAUDRY[3]) hat einen Koksmuffelofen zum Einäschern von Brennstoffen construirt, in welchem 4 kleine Muffeln über einer Feuerung liegen.

Vergleichung mit andern Oefen.

§. 23. **Steinkohlenmuffelöfen.** Solche Oefen sind nach PLATTNER's Construction[4]) zuerst auf den Freiberger Hütten an die Stelle der festgemauerten Holzkohlenöfen (S. 44) getreten. Sie erfordern zur Verbrennung der Steinkohlen einen rapideren Zug, sind hinsichtlich der mehr Uebung erfordernden Befeuerung unbequemer, als die Holzkohlen- und Koksöfen, lassen aber eine leichtere Regulirung der Temperatur (durch Modificationen beim Schüren und passende Stellung des Essen-

1) Polyt. Centr. 1854. S. 1444.
2) Polyt. Centr. 1857. S. 313.
3) Polyt. Centr. 1858. S. 335.
4) Freiberger Jahrbuch f. d. Berg- und Hüttenm. 1842. S. 1.

registers) zu und geben überall höhere Temperaturen, weil die Erhitzung der Muffel durch die Steinkohlenflamme grössten Theils vom Muffelblatte ausgeht, während bei Holzkohlen- und Koksöfen hauptsächlich die mit glühendem Brennstoff umgebene Muffel die höchste Temperatur erhält und dann nur die davon ausgehende strahlende Wärme wirkt. Proben, welche höhere Temperatur erfordern, z. B. Nickel- und Kupferproben, lassen sich aus diesem Grunde in Steinkohlenöfen am sichersten ausführen. Auch gestatten sie eine bessere Ausnutzung des Brennmaterials, welches in anderen Muffelöfen beim Ausblasen theilweise unnütz verloren geht, und die Muffeln halten länger.

Verschiedene Constructionen.

Das Schürloch liegt entweder an der Vorderseite (Freiberger Construction) oder an der Hinterseite [Przibram].[1] Bei letzterer Einrichtung kann zwar der Probirer, wenn er das Schüren selbst besorgt, nicht so momentan die Temperatur selbst stimmen, wohl aber durch ein in den Heizraum gehendes Sprachrohr die nöthigen Anweisungen geben; es lässt sich, wenn man die Hinterseite der Oefen durch eine Scheidewand von der Vorderseite abschliesst, der Raum vor dem Ofen reinlicher halten und die Zugluft fast ganz aus demselben entfernen; auch leidet der Probirer weniger von der Hitze.

1) Steinkohlenofen mit dem Schürloch an der Vorderseite Taf. II. (Fig. 19—24. Taf. III. Fig. 27, 28). *a* Muffel mit 24 Mm. Fall nach vorn, hinten auf 3 feuerfesten Thonfüssen *b*, mitten auf dem feuerfesten Tragstein *c* und vorn in einem Falz des Ziegels ruhend, welcher die unterste Lage der Stirnmauer bildet. *d'* mit dünnem Thonbrei verstrichene, gut auf einander passende Ziegel, welche behuf Einsetzung einer neuen Muffel, eines Tragsteines oder der nur trocken eingelegten Füsse *b* herausgenommen werden können.

Zum Losmachen des durch einen eingeschobenen Stein und eisernen Keil befestigten Tragsteines *c* führt in dessen Verlängerung ein Canal nach aussen, welcher für gewöhnlich mit einem Stein zugesetzt ist. Damit das Muffelblatt *a'* nicht anklebt, werden Tragstein und Thonfüsse mit Capellenmehl bestreut. *d* Rost mit etwa 24 Mm. Fall, aus etwa 6—7 gusseisernen Traillen bestehend, welche 10—12 Mm. weit oder mehr auseinander liegen je nach der Qualität der Steinkohlen, und an der einen Seite etwas Spiel-

1 Rittinger's Erfahrungen im berg- und hüttenm. Maschinen-, Bau- und Aufbereitungswesen. 1857. S. 29.

raum für die Ausdehnung haben. *e* Schürloch, welches zur Decke 2 feuerfeste Thonplatten *f* hat und durch eine innen mit feuerfester Masse an Federn dick ausgekleidete Thür *g* zu schliessen ist. *h* Aschenfall mit Thür *i*, in welcher das verschliessbare Zugloch *k*. *l* Luftzuführungscanal, welcher unterwärts wenn möglich mit einem ins Freie (am besten nach der Richtung des herrschenden Windes), in eine Rösche, einen Graben etc. mündenden Canal *m* in Verbindung steht und durch den Schieber *n* geschlossen werden kann. Je nach der Stärke des durch einen solchen Luftcanal *l* bewirkten Zuges variirt die Höhe der mit einem Thonsteinschieber *o* versehenen Esse *p*, welche durch ein etwa 15 Cm. weites Eisenrohr mit der Hauptesse verbunden wird.

Bei einem gut wirksamen Luftcanal, bei dessen Vorhandensein die Aschenfallthür *i* bis auf das Zugloch *k* verschlossen bleiben muss, genügt eine niedrigere Esse; fehlt ein besonderer Luftcanal *l*, so muss man bei theilweise geöffneter Stubenthür Luft durch eine grössere Oeffnung in der Aschenfallthür *i* unter den Rost führen oder diese ganz öffnen und die Esse erhöhen. Es empfiehlt sich aber immer auch in ersterem Falle, die Probiröfen mit einer bis 12 M. hohen Esse in Verbindung zu bringen. Entweder hat jeder Ofen eine Esse für sich oder mehrere Oefen sind mit einem gemeinschaftlichen Schlot versehen. Hat der Ofen keinen hinreichenden Zug, so strömt bei geöffneter Muffelmündung zu viel kalte Luft ein und kühlt die Muffel und die Proben in unerwünschter Weise ab. Zum Schliessen der Muffelmündung *g* dient ein Vorsetzblech oder ein aus hartgebrannter Masse bestehender Vorsetzstein (Taf. II. Fig. 25), welcher behuf des Anfassens entweder in der Mitte nur eine Vertiefung hat, in welche man einen Holz- oder Eisenstab steckt, oder daselbst einen eisernen Henkel enthält, in welchen man mit einem Hebehaken (Taf. II. Fig. 26) fasst.

Die die Muffeln und den Feuerungsraum umgebenden Ofentheile, sowie der untere Theil der Esse sind aus feuerfestem Material aufgeführt. Die Muffel muss vom Gewölbe und an der Hinterseite vom Gemäuer 50 Mm. abstehen. Eine Muffel von den angegebenen Dimensionen fasst 24 Ansiedescherben (Taf. VI. Fig. 76) oder 24 Bleituten (Taf. VI. Fig. 81) oder 42—48 kleine Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93 *b* u. *c*) oder 25 grosse (Taf. VI. Fig. 93 *a*).

Ofen mit einer Muffel.

2) Probirofen mit dem Schürloch an der Hinterseite (Taf. III. Fig. 29—32). Die Muffel, vorn in einem Falz der Stirnwand *a*, mitten auf einem Tragstein *b* und hinten auf 3 Thonfüssen *d* ruhend. *c* zwischen Tragstein und Vorwand *a* eingeschobene Ziegelstücke. *e* feuerfeste Platte zur Auflage der Thonfüsse *d*, an ihren Enden durch die Absätze *f* unterstützt. Der Tragstein *b*, aus zwei gut gegen einander zwischen die Seitenwände des Feuerraums eingespreizten gleichen Theilen bestehend, wird nebst Unterlagsziegeln mit einem dicken Brei von feuerfestem Thon und Knochenasche überzogen, damit das darauf liegende Muffelblatt nicht anklebt. Die 53 Mm. vom Gewölbe und der Rückwand abstehende Muffel hat ·20 Mm. Fall nach der mit einem Vorsetzstein zu schliessenden Muffelöffnung *h*, welche in der mit gut passenden, mit dünnem Lehmbrei verstrichenen Ziegeln *i* verschlossenen Vorwand *g* ausgespart ist. Der Vorsetzstein (Taf. III. Fig. 33) hat eine durch einen Thoncylinder *x'* geschlossene Oeffnung und steht auf einem Ziegelstück *y*. Mittelst eines in einer Handhabe befestigten Eisenstiftes (Taf. III. Fig. 34) kann man den Thoncylinder oder den ganzen Vorsetzstein herausheben.

R Rost, parallel dem Muffelboden, aus 6 gusseisernen Traillen von 45 Mm. Breite und 37 Mm. Dicke bestehend, mit 10 Cm. langen Köpfen so auf dem Mauerwerk des Aschenfalls aufliegend, dass sie den zur Ausdehnung erforderlichen Spielraum *x* haben. Die Zwischenräume des Rostes betragen 1/4 seiner ganzen Fläche. Bei nicht backenden Steinkohlen genügen Roststäbe von 14 Mm. Breite und 8 Mm. Zwischenraum. *I* Schürloch, dessen Thür an der innern Seite einen 5 Cm. breiten Blechansatz zur Aufnahme eines Lehmbeschlages oder eines Ziegels (Muffelblattes) hat. *K* Feuerungsraum. *S* Aschenfall mit dem Schieber *n* verschlossen, den man nur behuf Ausräumens der Asche öffnet, Die Verbrennungsluft tritt aus dem Hauptzugcanal *M* durch den mit Schieber *m* versehenen Canal *l* aus der Blechlutte *m'* in den Aschenfall. *L* Esse, mit dem Thonschieber *o* verschliessbar, welchen ein Blechstreifen mit 2 Oehren umgreift, in welche eine Zugstange befestigt ist, die in einer Blechhülse durch die Vorderwand des Mantels geht. Die Essen mehrerer Oefen münden in einen gemeinschaftlichen Canal, welcher in eine Hauptesse führt. (Siehe die nähere Einrichtung des Przibramer Hütten-Laboratoriums in §. 34. Taf. V. Fig. 61—64.)

Oefen mit mehreren Muffeln.

Die Montanlehranstalt zu Przibram besitzt Muffelöfen dieser

Art mit 2 und mehreren über einer Feuerung neben einander stehenden Muffeln, bei welcher Einrichtung die Hitze besser ausgenutzt wird und man für verschiedene dokimastische Operationen passende, stufenweise abnehmende Temperaturen hervorbringen kann.

DEVILLE's Ofen.

Eines ähnlichen Ofens mit 2 Muffeln bedient sich DEVILLE [1]) beim Abtreiben von Platin und Blei, in welchem sich die Muffeln besser halten sollen, weil sie von der Steinkohlenasche weniger angegriffen werden.

Bedienung der Muffelöfen.

§. 24. Arbeiten bei Anwendung von Muffelöfen. Hierher gehören hauptsächlich:

1) Das Anfeuern des Ofens. Bei Holzkohlen- und Koksöfen (Taf. I. Fig. 1—18) bringt man durch das unterste Zugloch *h* glühende Kohlen auf den Boden des Ofens oder auf dessen Rost, thut darauf wohl flammegebende Brennstoffabfälle und füllt den Ofen von oben mit Brennstoff, welcher sich allmälig entzündet, so dass grössere Oefen nach 1—1¹/₄ Stunden in voller Gluth sind. — Bei Steinkohlenöfen heizt man etwa ¹/₂ Stunde lang mit Torf oder Holz, schürt dann oder auch schon früher Steinkohlen nach und bringt den Ofen bei steter Unterhaltung des Feuers in 1—1¹/₂ Stunden in volle Hitze. Während dieses Anheizens befinden sich in der Muffel zu deren rascherer Erhitzung und behuf des Abäthmens (Ausglühens) Holzkohlen, welche demnächst entweder in die Muffelmündung oder vor die in der Muffel befindlichen Probirgefässe behuf Erzeugung höherer Temperaturen gelegt werden. Unabgeäthmete Kohlen zerspringen, und zwar tannene mehr, als buchene. Koks in der Muffel sind wirksamer, als Holzkohlen.

2) Leitung des Feuers. Zur Erzielung der höchsten Temperaturen öffnet man bei Holzkohlen- und Koksöfen ober- und unterhalb der Muffel die Luftzuführungscanäle, stockelt durch dieselben mittelst eines Hakens die glühenden Kohlen oder Koks bei hinreichend gefülltem Ofen herab, so dass sie die Muffel rings umgeben und auch möglichst bis an das Muffelblatt hinanreichen, und schliesst die Muffelmündung mit groben Holzkohlen; zur Herabstimmung der Temperatur werden die Züge theilweise oder ganz geschlossen und die Muffel ganz oder theilweise geöffnet, indem man meist eine Vorlegekohle in der Muffelmündung liegen lässt. — In Steinkohlenöfen wird bei passender Stellung der Register

1) DINGL. Bd. 154. S 142.

im Luftzuführungscanal und in der Esse — so dass keine russige Flamme bleibend entsteht — derart gefeuert, dass man die Steinkohlen mittelst einer Schaufel vorn auf dem Roste zu einem Haufen aufstürzt, den hinteren Theil des Rostes aber frei oder nur mit einer dünnen Kohlenlage bedeckt lässt, damit hier hinreichende Luft zum Verbrennen der auf dem vorderen Theil des Rostes gebildeten Steinkohlengase eindringen kann. Während das Ausräumen der Holzkohlenasche keine Schwierigkeiten macht, so muss bei Koks und Steinkohlen der Rost öfters mit einem spitzen Räumeisen (§. 49) gereinigt und bei Steinkohlen das Feuer mittelst einer eisernen Krücke (§. 49) öfters aufgerührt werden. Die durch den Rost gefallenen Cinder kann man noch weiter in Windöfen etc. verwenden oder auch im Muffelofen selbst, wenn keine hohen Temperaturen zu erzeugen sind. Man braucht pro Stunde etwa 11—12 Pfd. Steinkohlen.

3) Reparaturen. Diese bestehen z. B. in einem Auskleiden der innern Ofenwände mit feuerfester Masse oder mit Steinen, wenn diese zum Theil zerstört sind; in dem Auswechseln schadhafter Muffeln bei Holzkohlen- und Koksöfen durch die Mündung des Ofens, bei Steinkohlenöfen durch theilweises Herausnehmen der Stirnwand; Verstreichen von im Muffelblatt entstandenen Ritzen mit nicht zu fein gepulvertem Thon; Austhonen des Muffelblattes, wenn dasselbe bei übergegangenen Proben unrein geworden, durch Auskratzen und Aufstreuen von Capellenasche, Kreide oder gestossener Probirscherbenmasse mittelst eines Löffels u. dgl. m.

4) Ein- und Austragen (S. 27) der mit passenden Zangen (Klüften) gefassten Probirgefässe, welche entweder bei geöffneter oder mit Kohlen geschlossener Muffelmündung erhitzt werden. Bei Steinkohlenöfen legt man wohl bei mit einem Vorsetzstein geschlossener Muffelmündung noch Kohlen vor die Probirgefässe (Kupfertuten) oder zur Hervorbringung sehr hoher Temperaturen bei offener oder geschlossener Muffelmündung Kohlen um die Probirgefässe herum (Kupfergaarprobe, Kobalt- und Nickelprobe).

B. Zug- oder Windöfen.

§. 25. Allgemeines. Die Zug- oder Windöfen, bald transportabel aus mit Thon ausgekleidetem Eisenblech, bald mit Steinen fest aufgemauert, sind kleine Schachtöfen, deren Heizraum nach unten durch einen Rost begrenzt ist, auf welchem

Construction der Zugöfen.

die mit Probirgut versehenen Schmelzgefässe (Tiegel, Tuten) durch dieselben umgebendes verkohltes Brennmaterial (Holzkohlen, Koks) oder durch die Flamme von rohem Brennmaterial (Steinkohlen) erhitzt werden. Eine Esse saugt die zur Verbrennung erforderliche Luft durch den Rost an; zuweilen wird Gebläseluft (Unterwind) unter letzteren geleitet. Je nach der Anzahl der anzustellenden Proben erhält der Ofenschacht eine verschiedene Weite und auf die darin hervorzubringende Temperatur hat besonders die Höhe der Esse und des Ofenschachtes Einfluss. Eine etwas abweichende Construction der Rostvorrichtung erheischt die Anwendung von verkohltem oder flammegebendem Brennmaterial. Meist werden Windöfen zu solchen Prozessen angewandt, bei welchen der Luftzutritt zum Probirgut nicht erforderlich ist, seltener, wo Luft zutreten muss (z. B. beim Rösten von Kupferproben nach dem englischen Probirverfahren).

Brennmaterial.

§. 26. Windöfen für verkohltes Brennmaterial. (Taf. III. Fig. 35—40, Taf. IV. Fig. 41—43.) Man wendet entweder Holzkohlen, am liebsten Buchenholzkohlen, oder zur besseren Hervorbringung höherer Temperaturen auch Koks in gleichmässigen, nicht zu grossen Stücken (von Wallnuss- bis Eigrösse), aber auch nicht in so kleinen Stücken an, dass der Zug gehemmt wird. Anthracit verhält sich ähnlich wie Koks. Bei Holzkohlen arbeitet man am reinlichsten, weil die Koksasche die Schmelztiegel angreift und leichter auf dem Roste anhaften macht. Die Temperaturen fallen bei gehörigem Luftzutritt um so höher aus, je aschenärmer und dichter die Koks sind. Man kann bei entsprechender Essenhöhe selbst mit fichtenen Kohlen die zu Roheisenproben erforderlichen hohen Temperaturen hervorbringen.

Ofenconstructionen.

Solche Oefen sind entweder transportabel oder fest gemauert, je nach localen Verhältnissen.

Festgemauerte Oefen.

1) Festgemauerte Windöfen. Dieselben enthalten nachstehende Theile:

a) Heizraum *A*, nach unten vom Roste, nach oben von der Gichtmündung begrenzt und wegen leichterer Herstellung meist quadratisch oder oblong, wohl nur bei Oefen für höhere Temperaturen kreisrund. Derselbe enthält ein Futter (Kernschacht) aus feuerfesten Steinen, dahinter das mit Eisenplatten umkleidete oder gut verankerte Rauhgemäuer, bei Oefen für höhere Temperaturen zwischen beiden wohl eine Füllung aus schlechten Wärmeleitern (Asche, Sand, Barnstein- oder Schlackenstückchen etc.). Die Weite des Feuerungsraumes richtet sich

hauptsächlich nach der Anzahl der aufzunehmenden Schmelzgefässe, die Höhe nach der zu erzeugenden Temperatur und der Qualität (besonders Dichtigkeit) des Brennmaterials. Je schwerer entzündlich das letztere und je höher die Temperatur zu steigern, um so höher nimmt man den Ofenschacht. Höhere Oefen haben oberhalb des Rostes in der Seitenwand eine mit Steinen verloren zu vermauernde Oeffnung *a* zum Ein- und Austragen der Gefässe, bei kleineren Oefen findet solches meist durch die Gichtöffnung statt. Zuweilen dienen die Canäle *a* auch zur Zuführung von Luft zum Brennmaterial behuf Steigerung der Temperatur (Clausthaler Silberschmelzofen Taf. VIII. Fig. 151—154).

b) Rost *B*, meist aus horizontalen guss- oder schmiedeeisernen Traillen bestehend, deren Stärke mit der Weite des Feuerungsraumes und der Höhe der zu erzielenden Temperatur zunimmt, und die bei grosser Weite des Ofens auch wohl durch einen quer unter dem Rost liegenden Träger unterstützt werden. Zuweilen findet man Roste mit radialer Stellung der Traillen, gleich in einem Stück gegossen (Taf. VIII. Fig. 154). Die Zwischenräume zwischen den einzelnen, am besten beweglichen Traillen müssen, ohne dass zu viel unverbrannter Brennstoff durchfällt, mit der schwereren Entzündlichkeit des Brennmaterials, sowie der Quantität und der Schmelzbarkeit der Asche zunehmen, so dass sie bei Koks weiter sind, als bei Holzkohlen. Die Traillen müssen hinreichend Spielraum bei ihrer Ausdehnung haben, am besten so eingerichtet sein, dass man jeden Roststab für sich herausziehen kann. Zum gleichmässigen Erhitzen solcher Tiegel versieht man die Windöfen wohl mit seitlichen Rosten.[1])

c) Aschenfall *D* unter dem Roste, mit Schieber oder Thür *b* zur Regulirung des Zuges mehr oder weniger verschliessbar und, von dem Querschnitt des Heizraumes, aus ordinairen Ziegeln aufgemauert. Zur Erzeugung höherer Temperaturen empfiehlt es sich, den Aschenfall völlig zu schliessen und durch einen nach der Richtung des herrschenden Windes ins Freie führenden, tiefer liegenden Canal *c* (Fig. 37, 41) Luft in denselben einzuleiten. Auch kann man, um von atmosphärischen Einflüssen unabhängig zu sein, die Schmelzzeit abzukürzen und eine höhere Esse zu sparen, schwach gepressten Wind aus einem Ventilator etc. unter den Rost blasen.

1) Berthier-Kersten's Probirkunst. I, 111, 133.

d) Esse *E* mit oder ohne Fuchs *F*. Seltener liegt die Esse gerade über der Gichtöffnung des Heizraums auf einem domartig sich erweiternden Unterbau *d* (Kuppel, Dom, Taf. III. Fig. 38, 39) und dann die Oeffnung *e* zum Eintragen von Proben und Brennmaterial in dieser Kuppel (z. B. in Przibram bei in der Hausmauer eingelassenen Oefen), als seitwärts von dem Ofenschacht und ist dann mit diesem durch einen mehr oder weniger ansteigenden Fuchs verbunden (Taf. III. Fig. 37; Taf. IV. Fig. 41—43); oder der Fuchs mündet in einen für mehrere Oefen gemeinschaftlichen horizontalen Canal *f*, der in eine Esse führt (Taf. III. Fig. 35). Esse und Fuchs sind entweder gemauert und letzterer dann aus feuerfestem Material, erstere nur in ihrem unteren Theil aus solchem hergestellt, oder die Esse besteht aus gusseisernen oder eisenblechernen Röhren. Zur Verhütung von Feuersgefahr bei etwaigem Reissen umgiebt man bei grösseren Oefen die aus feuerfesten Steinen gemauerte Esse mit einer Ummantelung aus gewöhnlichen Backsteinen, so dass zwischen beiden ein etwa 35—50 Cm. breiter Zwischenraum bleibt (Clausthaler Laboratorium, Taf. III. Fig. 37), in welchem man durch mit Steinen lose zu verschliessende Oeffnungen des Mantels zur Abkühlung des inneren Gemäuers Luft circuliren lassen kann. Beide Gemäuer sind durch einzelne ineinander greifende Backsteine mit einander verbunden. Zur Regulirung des Zuges dient entweder ein Schieber unten in der Esse oder bei Oefen für hohe Temperaturen, wo der Schieber zu stark angegriffen werden würde, befindet sich auf der Esse eine durch eine bis in den Probirraum herabgehende Zugstange auf und nieder zu lassende Klappe. Die Weite von Schornstein und Fuchs muss mit derjenigen des Heizraumes im Verhältniss stehen und dieses ist meist $^1/_4$—$^1/_2$: 1 zwischen Schornstein und Heizraum; die Höhe des Schlotes richtet sich nach der zu erzeugenden Temperatur und der Dichtigkeit des Brennmaterials. Für Oefen zu Blei- und Kupferproben genügt bei Holzkohlenfeuerung meist eine 1,4—3 Meter hohe Esse, für Eisenproben kann dieselbe zweckmässig 5—10 Met. und höher sein. Ein Ofen zur Untersuchung der Schmelzbarkeit der Silicate, zum Schmelzen von Mangan, Kobalt, Nickel etc. bei Koks oder Anthracit muss einen bis 18 Met. hohen Schlot haben. Zuweilen erhält die Esse an ihrer Mündung einen domartigen Funkenfang aus Drahtgeflecht.

Bei Oefen mit seitlich gelegener Esse hat der Heizraum entweder einen aufklappbaren geneigten Deckel *C* aus Guss-

eisen oder aus in einem eisernen Rahmen eingefassten Steinen (Taf. III. Fig. 37; Taf. IV. Fig. 41), welcher an einer über eine Rolle laufenden Kette mittelst eines Gegengewichts leicht gehoben werden kann, oder der Deckel lässt sich in horizontaler Richtung von der Ofenmündung abziehen und besteht dann zweckmässig aus zwei ungleich breiten mit einer Handhabe versehenen feuerfesten Steinen, von denen meist der vordere nur vorgezogen zu werden braucht (Taf. III. Fig. 36, 37). Zuweilen besteht der Deckel aus in einen eisernen Rahmen gespannten feuerfesten Steinen (Taf. III. Fig. 44) oder einer beweglichen Blechhaube (Taf. III. Fig. 153) oder einer verticalen mit Thon ausgefütterten Arbeitsthür *e* (Taf. III. Fig. 38), letztere beiden Constructionen hauptsächlich in Oefen zum Schmelzen grösserer Metallmassen.

Der Fuchs der Windöfen wird zuweilen statt Muffelofens zum Abtreiben von Werkblei benutzt (England). In seltenen Fällen fehlt bei Windöfen die Esse ganz und man bewirkt den Zug allein durch einen Luftzuführungscanal (Lechprobenofen zu Arany-Idka von 24 Cm. Höhe mit 95 Cm. hohem Aschenfall, in welchen ein 16 Cm. weiter, unter der Ofensohle liegender Luftzuführungscanal seitlich einmündet).

Combinirte Muffel- und Windöfen.

Man kann einen Muffelofen mit Rost dadurch leicht in einen Windofen umwandeln, dass man die Muffel herausnimmt und den Ofen mit Kuppel und Zugrohr versieht, wenn nicht schon eine Esse vorhanden ist. Umgekehrt lässt sich ein Windofen als Muffelofen dadurch einrichten, dass man auf den Rost einige Untersetzer oder Probirscherben, auf diese die Muffel oder in Ermangelung einer solchen einen umgelegten, in seinem Boden mit einigen Zuglöchern versehenen hessischen Tiegel setzt und die Muffelmündung nach aussen gehen lässt.

Beispiele von festgemauerten Windöfen für Blei- u. Kupferproben.

Holzkohlen-Windöfen für Bleiproben erhalten zweckmässig 20—30 Cm. Weite oder für eine grössere Anzahl Tiegel 28—30 Cm. Breite und 34—37 Cm. Länge, in beiden Fällen bei 25—35 Cm. Höhe, 15—30 Cm. hohem Aschenfall, etwa 15 Cm. breiter und 15 Cm. hoher Aschenfallthür und 1,75—2,34 M. hoher Esse von 10—12 Cm. Durchmesser. — Für Kupferproben wählt man, allerdings unter Verlängerung der Schmelzdauer, dieselben Dimensionen oder erhöht zur Verkürzung derselben die Esse um 1,17—1,75 M. Eines Luftzuführungscanals unter den Rost bedarf es nicht. In einem solchen Ofen muss sich bei wenigstens 6 Tuten in einer halben Stunde

eine Hitze hervorbringen lassen, bei welcher 1 Probircentner (3,75—5 Gramm) Kupfer unter einer leichtflüssigen Schlacke in Fluss kommt. Auch für höhere Temperaturen bestimmte Zugöfen können für Blei- und Kupferproben bei passender Regulirung des Zuges und Verkürzung der Schmelzzeit angewandt werden.

Als Beispiele für derartige Oefen mögen folgende gelten:

Freiberger Windöfen für 10 Bleiproben: 35,4 Cm. hoch, 33,65 Cm. lang und 26,25 Cm. breit; 7 Traillen zum Rost; die Aschenfallthür von 15,34 Cm. Breite und 14,16 Cm. Höhe liegt 14,16 Cm. unter dem Roste, ohne Zuführung künstlichen Luftzuges.

Clausthaler Windofen für 6—8 Bleiproben: 35 Cm. hoch, 27 Cm. lang und breit bei 15 Cm. hohem Aschenfall. 2 ansteigende Füchse, vorn 11, hinten 5 Cm. hoch, führen 5 Cm. unter der mit einem Thondeckel versehenen Ofenmündung in zwei gusseiserne Röhren von 8,5 Cm. Weite und 1,9 M. Höhe.

Englische Windöfen für Kupferproben haben z. B. 40 Cm. Höhe und 20—26 Cm. Weite; für Bleiproben 23 Cm. Weite und 33 Cm. Höhe oder selbst 20 Cm. Weite und 26 Cm. Höhe. bei Koksfeuerung mit 9 M. hohem Schornstein.

Windofen in Rivot's Laboratorium in Paris (Taf. V. Fig 67). Kleiner Ofen *F* zum Rösten und für eine Bleiprobe in eisernem Tiegel: Weite 0,18, Höhe 0,12, Wandstärke 0,06, Aschenfall-Höhe 0,12, Weite 0,14 M. — Grösserer Ofen für Kupfer- und Bleiproben: Weite 0,22, Höhe 0,26, Wandstärke 0,03 M.

Beispiele festgemauerter Windöfen für Eisenproben.

Für Eisenproben und überhaupt zur Erzeugung höherer Temperaturen wendet man Oefen mit höherem Schacht, namentlich aber mit höherem Schornstein (bis 9—12, zuweilen 18 Met.) und mit Luftzuführungscanal unter den Rost an, wie nachstehende Beispiele ergeben:

Ofen im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal (Taf. III. Fig. 37) für 12—14 grosse (Taf. VI. Fig. 85) und 16—18 kleine Eisentuten (Taf. VI. Fig. 84). *A* Heizraum. *B* Rost. *D* Aschenfall mit Luftzuführungscanal *c*. *F* Fuchs. *E* Esse mit Ummantelung (S. 54) und Klappe auf der Mündung, durch eine Zugstange zu stellen. *b* Aschenfallthür. *a* Einsatzöffnung. *C* Eisendeckel mit ausgemauertem Fachwerk, an einer Leitkette mittelst Gegengewichts zu heben.

Holzkohlen-Windofen zu Przibram[1]) (Taf. IV, Fig. 41, 42) für 8 Eisenproben. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 37. Der mittelst Gegengewichts zu hebende Blechdeckel *C* ist mit feuerfestem Thon ausgefüttert, der Rost des mittelst horizontalen und verticalen Schienen zusammengehaltenen Feuerungsraumes *A* besteht aus 12 durch 2 Träger unterstützte Traillen und die runde Esse *E* hat 5,69 Met. Höhe. *c* Luftzuführungscanal.

1) Rittinger's Erfahrungen. 1857. S. 31.

Holzkohlen-Windofen zu Przibram[1]), in das Hausmauerwerk eingelassen (Taf. III. Fig. 38—40). Die verticale, mit feuerfestem Thon ausgefütterte Arbeitsthür *e* zum Einsetzen der Tiegel, zu Reparaturen im Heizraum etc. hat noch eine kleinere Thür *g* zum Nachtragen von Kohlen. Die Esse ist bei 23,67 Cm. Durchmesser an 5,69 M. hoch.

Koks-Windofen in der Londoner Bergschule (Taf. III. Fig. 35). Der Fuchs *F* mündet in einen für noch andere 5 ähnliche Oefen gemeinschaftlichen Canal *f*, welcher in eine 19 Met hohe Esse führt. Statt eines solchen gemeinschaftlichen Schornsteins ist es zweckmässiger, denselben durch Scheidewände zu theilen, so dass jeder Ofen seinen eigenen Schlot hat. Der Deckel (Fig 36) besteht aus zwei in Eisenblech gefassten feuerfesten Steinen. Es wird mit Koks oder 30—60 Mm. dicken Anthracitstücken gefeuert. Man kann in diesem Ofen Mangan und Nickel schmelzen, denselben aber auch bei passender Regulirung der Temperatur für Kupferproben anwenden, wo er dann 2–3 Schmelz- oder 4 Rösttiegel (Taf. VI. Fig. 90) aufnehmen kann. Speciell für Kupferproben bestimmte Oefen macht man so weit, dass sie 4 und mehr Schmelz- oder 6–8 Rösttiegel aufnehmen können.

Auf englischen Hütten trifft man Windöfen für 4 Eisenproben von 60 Cm. Höhe, 36 Cm. Länge und Breite, bei mindestens 9 Met. hohem Schornstein und 32 Mm. starken Traillen mit etwa 20 Mm. weiten Zwischenräumen für Koksfeuerung. Bei einem Gemenge von Holzkohlen und Koks können letztere enger sein.

Windöfen zum Schmelzen grösserer Metallmassen etc. sind z. B. vorn 42 Cm. und hinten 34 Cm. weit, 42 Cm. lang und bis zum Roste 45 Cm tief; noch grössere Oefen 63 Cm. lang und breit und 58 Cm. tief. Der Schornstein steht unmittelbar auf dem Ofen und die Arbeitsöffnung wird durch eine verticale Thür geschlossen. Ein Clausthaler Windofen zum Einschmelzen von Brandsilberstücken hat die aus Fig. 151—154 auf Taf. VIII. ersichtliche Einrichtung. *A* Schmelzraum. *B* Rost. *C* bewegliche Blechhaube. *D* Aschenfall. *E* Esse, 4,67 Met. hoch. *a* Luftzüge. *b* Aschenfallthür. Ein Graphittiegel c mit Eisendeckel fasst 100 — 110 Pfd. Brandsilber, welche in 1½—2 Stunden bei einem Verbrauch von 8 — 10 Cbfss. (0,20 — 0,25 Cbmet.) Kohlen eingeschmolzen sind.

Windöfen der Pariser Bergschule (Taf. IV. Fig. 43, 44). *A* Schacht. *B* Rost. *C* Ofendeckel, ein mit feuerfesten Steinen ausgefütterter Eisenrahmen. *D* Aschenfall. *E* Esse. *F* Fuchs mit Schieber in 0,65 M. Höhe, neben dem Fuchse eines zweiten Windofens in eine 10 Met. hohe Esse mündend. Für 4 Eisentuten von 0,12—0,15 M. Höhe empfiehlt Rivot einen Ofen von folgenden Dimensionen: Weite 0,33 M., Höhe über den 0,03 M. dicken Traillen 0,55 M., Höhe des Aschenfalls wenigstens 0,2 M., Länge des Fuchses 0,33 M., Höhe desselben 0,11 M., Weite der Esse 0,20 M., Höhe derselben 10—12 M.; Register 2 M. über der Laboratoriumssohle.

Transportable Windöfen.

2) Transportable Windöfen (Taf. IV. Fig. 45, 46). Dieselben dienen meist nur für Kupfer- und Bleiproben, bestehen aus einem innen mit feuerfestem Thon ausgeschlagenen Eisenblechcylinder *A*, auf welchen ein eisenblechener Dom *B* mit

1) Rittinger's Erfahrungen. 1851. S. 31.

Thür *a* zum Nachtragen von Kohlen und Essenrohr *C* gesetzt wird. *b* Thür, zum Rost *c* führend. *d* Aschenfallthür. Der in Eins gegossene Rost ruht auf Trägern *e*. *r* Handhaben. Solche Oefen können auch zu Destillationen etc. benutzt werden, wo man dann entweder eine Retorte *R* auf die beiden Eisenträger *n* setzt oder eine Röhre durch die mit kleinen Thüren *x* verschliessbaren Oeffnungen oben im Ofenschacht steckt.

Arbeiten bei Windöfen mit Glühefeuerung.

Die hauptsächlichsten Arbeiten bei vorbenannten Windöfen sind nachstehende:

1) Einsetzen der Probirgefässe. Da unmittelbar über dem Roste, wo die kalte Luft zum Brennmaterial tritt, die Temperatur weniger hoch ist, als einige Zolle (4—6 Cm.) darüber, so muss das Probirgefäss in 3—5 Cm. Entfernung von den Seitenwänden so auf dem Roste zu stehen kommen, dass der am stärksten zu erhitzende Theil desselben sich im Querschnitt des heissesten Ofentheiles befindet. Probirgefässe mit einem Fusse (§. 38.) stellt man meist direct auf den Rost, solche ohne Fuss (§. 39) jedoch entweder jedes auf einen 25—60 Mm. hohen abgestumpft konischen Untersatz von feuerfestem Thon (Käse) oder mehrere Tiegel auf eine gemeinschaftliche Thonplatte oder einen Ziegelstein. Dies geschieht auch wohl bei Probirgefässen mit einem Fuss; so legt man z. B. in dem oben erwähnten Freiberger Windofen (S. 56) auf den Rost einen mit Kohle überkleideten Ziegelstein von 6 Cm. Höhe, 12 Cm. Breite und 23 Cm. Länge, setzt darauf die 9 Cm. hohen Bleituten, darauf kommen 17 Cm. hoch Kohlen und darüber bleibt ein etwa 4,5 Cm. hoher leerer Raum. Man lutirt die Tiegel auf der Unterlage mit etwas Lehm, nachdem sie wohl mit Kreide oder Röthel an der Seite oder am Boden gezeichnet sind.

Die Tiegel müssen in solcher Entfernung von einander und von den Ofenwänden zu stehen kommen, dass das Brennmaterial gut dazwischen gelangen kann, weil sonst ein Hohlblasen und damit eine Abkühlung der Gefässe eintritt. Durch vorsichtiges Nachstockeln mit einem Eisenhaken befördert man das Niedergehen des Brennmaterials.

2) Anfeuern des Ofens. Dieses geschieht entweder von oben oder von unten, je nachdem die Einwirkung der Hitze langsamer oder rascher auf das Probirgut stattfinden darf. In letzterem Falle vertheilt man glühende Kohlen zwischen die Tiegel, füllt den Schacht völlig mit todten Kohlen an, lässt die

Esse wirken und rechnet die eigentliche Schmelzzeit erst von da an, wo die Flamme vollständig durchgeschlagen ist.

Beim Anblasen von oben, z. B. bei Eisenproben (S. 56), füllt man den Ofen mit todten Kohlen, legt glühende auf die Oberfläche und lässt sich bei unbedecktem Ofenschacht und geöffneter Aschenfallthür, aber geschlossener Esse unter Nachgeben von Brennstoff (etwa während 1 Stunde) das Feuer allmälig von oben nach unten verbreiten, macht dann erst den Luftzuführungscanal (S. 56) und das Register allmälig auf und lässt die Esse wirken. Von diesem Zeitpunct ab gilt ebenfalls die Schmelzdauer. Bei Anwendung von Unterwind (z. B. zu Müsen) giebt man in den 4 Bleituten fassenden Windgebläseofen obenauf glühende Kohlen und lässt den Wind durch eine 20 Mm. weite Form an, wenn das Prasseln und Zischen des Kochsalzes im Tiegel aufhört; dann folgt ein 15—20 Min. dauerndes Schmelzen. Holzkohlenstücke haben zweckmässig 5—7 Cm., Koksstücke 3—5 Cm. Dicke. Bei Anwendung der letzteren zündet man sie durch eine Unterlage von glühenden Holzkohlen an.

3) Regulirung der Temperatur. Diese kann geschehen durch Stellung der Register in der Esse, im Fuchs oder in der Aschenfallthür, durch mehr oder weniger weites Oeffnen des Deckels über der Schachtmündung oder durch Verringerung des Fuchsquerschnittes mittelst eines eingelegten Steines. Man kann auf diese Weise in Oefen mit bis 19 Met. hohen Schornsteinen bald dunkle Rothgluth, bald die allerstärkste Weisglühhitze hervorbringen.

4) Herausnehmen der Probirgefässe. Nachdem das Brennmaterial so weit niedergegangen, dass man die Tiegel bequem fassen kann, werden sie mit geeigneten Tiegelzangen (Taf. VII. Fig. 130.) entweder durch die Schachtmündung oder durch die zum Roste führende Seitenöffnung systematisch (S. 27) herausgenommen, vorsichtig zur bessern Scheidung des Metallischen von der Schlacke einige Male lose aufgestossen, dann zum Erkalten hingestellt.

Auch lässt man wohl die Proben im Ofen vollständig erkalten, wo sie sich dann aber bei Anwendung von Koks wegen Anhäufung von Asche oft nur schwierig vom Roste ablösen lassen.

5) Reparaturen am Rost, an den Ofenwänden etc. Zur möglichsten Schonung des Ofens nimmt man das Reinigen der Wände, des Rostes etc. in noch glühendem Zustande vor.

Construction.

§. 27. Windöfen für flammegebendes Brennmaterial. Oefen derart sind ähnlich eingerichtet wie die Steinkohlenmuffelöfen (S. 46), haben nur andere Dimensionen oberhalb des Rostes und enthalten statt der Muffel Unterlagsplatten für die aufzustellenden Tiegel. Das Schürloch befindet sich bald vorn (Freiberger Construction), bald hinten (Przibramer Einrichtung) ganz wie bei den entsprechenden Muffelöfen, auf deren nähere Einrichtung hier bei Beschreibung der Windöfen verwiesen wird. Solche Oefen gewähren den Vortheil, dass man sie als Wind- oder Muffelöfen leicht benutzen kann, sie geben dieselbe Hitze, wie Holzkohlenwindöfen, lassen aber eine bessere Regulirung der Hitze zu, man kann jeder Zeit durch Herausnehmen der Probirgefässe den Vorgang der Proben verfolgen und nach Entfernung der fertigen gleich neue Proben einsetzen, wodurch an Brennstoff gespart und schnelleres Arbeiten ermöglicht wird.

Beispiele.

Beim Freiberger Windofen[1]) (Taf. IV. Fig. 47) liegt eine feuerfeste Thonplatte *b* für 14 Bleituten auf 2 thönernen Tragsteinen *a* 30 Cm. über dem Rost, so dass rings um dieselbe 5 Cm. frei bleiben. Die Thonplatte *b* nimmt die durch die mit Vorsetzstein versehbare Oeffnung *d* eingetragenen Tuten auf, von deren Deckel bis zum Gewölbe *c* ein Zwischenraum von ebenfalls 5 Cm. bleiben muss und welche von der von dem Rost aufsteigenden Flamme erhitzt werden.

Der Przibramer Ofen[2]) (Taf. IV. Fig. 48—50) zu Blei-, Lech- und Kupferproben hat 3 neben einander liegende Platten *b* für 18 Paar grössere oder 24 Paar kleinere Tuten, welche auf den beiden Tragziegeln *a* ruhen. *c* Oeffnung, durch einen auf *d* ruhenden Vorsetzstein zu verschliessen, zum Eintragen der Tuten. Der aus 8 Stäben bestehende Rost ist gegen die Schürlochsthür *I* etwas geneigt. Das Gewölbe ist zum Unterschiede von dem der Muffelöfen elliptisch. Zu Przibram, wo täglich im Durchschnitt wenigstens 1 Tiegel- und 1 Muffelofen 2—3 Stunden lang geheizt werden, hat man jährlich etwa 400 Ctr. Steinkohlen gegen früher 2800 Ton. à 4¼ Cbfss. Holzkohlen verbraucht und 658 Fl. gespart

Arbeiten bei Steinkohlenwindöfen.

Man heizt den Ofen mit Holz oder Torf an, schürt Steinkohlen nach, bis die Thonplatten und die Mauerwände nach etwa 1—1¼ stündigem Feuern mässig rothglühend geworden sind. Dann setzt man, wenn die zuletzt eingeschürte Steinkohlenlage keine oder nur eine kurze Flamme giebt, welche nicht über die Thonplatten schlägt, die Tuten in passenden Zwischenräumen auf die Unterlagsplatten *b*, verschliesst die Eintrageöffnung, unterlässt das Schüren noch etwa 10 Minuten, während welcher Zeit die Tuten schwach rothglühend werden, und giebt

1) Freiberger Jahrb. 1842. S. 31.
2) Rittinger's Erfahr. Jahrg. 1857. S. 31.

dann durch stärkeres Feuern die erforderliche höhere Temperatur, so dass etwa nach einer Stunde die Schmelzung vollendet ist. Man setzt an die Stelle der herausgenommenen neue Tiegel ein, wo dann die folgenden Schmelzungen weniger lang dauern.

Alle übrigen Arbeiten sind denen bei Steinkohlenmuffelöfen (S. 50) ähnlich.

C. Gebläseöfen.

Anwendbarkeit.

§. 28. Allgemeines. Die Gebläseöfen, kleine Schachtöfen mit Windzuführung durch eine oder mehrere Düsen von der Seite oder von unten und in denselben Fällen wie die Windöfen angewandt, liefern in kürzerer Zeit und mit einem geringeren Brennstoffaufwand die höchsten Temperaturen, erfordern aber zum Umtrieb des bei Windöfen zu entbehrenden Gebläses und zum öfteren Nachgeben des rascher verbrennenden Brennmaterials mehr Arbeit, weshalb man in Probirlaboratorien seltener Gebläse- als Windöfen findet.

In einem Gebläseofen lässt sich durch schnellen Umgang des Gebläses und passende Beschwerung des Regulators die Temperatur rasch auf das Maximum bringen, während dieselbe in Windöfen in dem Verhältniss gradatim steigt, als mit der zunehmenden Hitze im Ofen der Zug in der Esse wächst. Man darf indess auch in Gebläseöfen die Hitze nicht zu plötzlich verstärken, weil sonst das Schmelzgefäss eher erweichen kann, als die darin enthaltenen Substanzen von der Wärme hinreichend durchdrungen und geschmolzen sind oder Schmelzung vor der Reduction etc. eintritt.

Die Temperaturen lassen sich durch Anwendung von erhitzter, hinreichend gepresster und passend vertheilter Luft und dichter aschenarmer Brennstoffe (Koks, Steinkohlencinder) so weit steigern, dass Platin und die feuerfestesten Thontiegel schmelzen.

Beim Verbrennen eines dichteren Brennmaterials wird die anfänglich erzeugte Kohlensäure weniger leicht durch Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas reducirt und dadurch eine höhere Temperatur erhalten, als bei weniger dichten Brennstoffen.

Kleinere Tiegel werden rascher durchgeheizt, so dass man dabei an Schmelzzeit und Brennmaterial spart.

Damit sämmtliche Proben einer gleichmässigen Temperatur ausgesetzt werden und die in dem Ofen überall zu erzeugende Hitze eine möglichst hohe ist, muss jeder Tiegel vor dem Focus einer Düse, also (je nach Kraft und Temperatur der Gebläse-

luft) in 3—5 Cm. und mehr Entfernung vom Formauge in solcher Höhe stehen, dass sich der Theil der Schmelztute, in welchem sich der Metallkönig ansammeln soll, ein Wenig unter dem Niveau des ausströmenden Windes befindet. Es empfiehlt sich hiernach nicht, ausser vor die Düsen auch mitten in den Ofen Tuten zu setzen, weil hier eine geringere Temperatur herrscht.

Während Gebläseöfen meist nur zur Erzeugung der höchsten Temperaturgrade, z. B. für Eisenproben, angewandt werden, so kann man sie aber auch für mindere Temperaturen, z. B. bei Blei- und Kupferproben, benutzen, wenn man weniger Wind zuführt und die Schmelzzeit abkürzt.

Probiressen.

§. 29. Feststehende Gebläseöfen (Probiressen). Diese bestehen aus einem unabhängig vom Rauhgemäuer aus sehr feuerfesten Steinen aufgeführten kleinen runden, auf Ziegelbreite vorn offen gelassenen Ofenschacht von 35—50 Cm. Höhe und 25—40 Cm. Durchmesser je nach der Anzahl und Grösse der aufzunehmenden Tiegel und der hervorzubringenden Temperatur. Soll diese sehr hoch sein, so nimmt man bei geringeren Ofendimensionen nur einen Tiegel, sonst 4 und mehr, im Allgemeinen so viele, als Düsen vorhanden sind (S. 61). In 5 7 Cm. Höhe über dem Boden liegen wagerecht, mit den Wänden egal und symmetrisch vertheilt mehrere Formen (bei kleineren Oefen genügen 4) von 12—25 Mm. Durchmesser. Der meist von einem an der Zimmerdecke aufgehängten ledernen Doppelblasbalg gelieferte Wind gelangt durch eine hinreichend weite Röhre in einen unter dem Fussboden nahe vor dem Gebläseofen befindlichen und durch eine leicht wegnehmbare Eisenplatte zugängigen Sammelkasten (Regulator), aus welchem mit Hähnen versehene Röhrenstränge den Wind den einzelnen Düsen zuführen. Durch die Hähne lässt sich die Windmenge, sowie die Windpressung durch mehr oder weniger starkes Beschweren des Blasbalgreservoirs mit Gewichten reguliren. In einiger Entfernung von den Schachtwänden umgiebt den Ofen ein gemauerter runder oder 4eckiger Funkenmantel und in der einen Seite desselben befindet sich eine zum Ofenschacht führende, mit einer eisernen Thür verschliessbare Oeffnung.

Beispiel.

Die Probiresse im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal hat einen 30 Cm. weiten und 36 Cm. tiefen Schacht mit 4 Düsen, 7 Cm. über dem Boden und von 2 Cm. Durchmesser. In 15 Cm. Entfernung von den Seitenwänden und in 40 Cm. Entfernung von der Hinterwand erhebt sich bis auf 3,5 Met. Höhe ein viereckiger Funkenmantel, welcher die darin aufsteigenden Feuergase in einen Schornstein entlässt. Der an der Zimmerdecke

befestigte Lederbalg mit Reservoir hat am Kopfe 41 Cm., am anderen Ende 1.168 Met. Breite und 1,460 Met. Seitenlänge; die im Boden des Balges liegenden beiden Ventilöffnungen sind 15 Cm. lang und 10 Cm. breit. Ein kupfernes Rohr von 8½ Cm. Weite führt den Wind in einen unter der Hüttensohle liegenden halbkreisförmigen gusseisernen Regulatorkasten von 43 Cm Breite, 32 Cm. Länge und 16 Cm. Höhe an der Aussenseite. Der Wind strömt am runden Theil des Kastens ein und gelangt durch vier gegenüberstehende, mit verstellbaren Hähnen versehenen Röhren in die 4 Düsen.

Vortheile dieser Oefen.

§. 30. Transportable Gebläseöfen. Obgleich complicirter eingerichtet und deshalb öftere Reparaturen als Probiressen erfordernd, nehmen derartige Oefen weniger Platz ein und geben bei passender Einrichtung wegen Anwendbarkeit erhitzter oder sehr gleichmässig vertheilter Luft noch höhere Temperaturen, als erstere.

Hierher gehören hauptsächlich die Ofenconstructionen von SEFSTRÖM und RACHETTE mit seitlicher Windzuleitung und von DEVILLE mit Windzuführung von unten.

SEFSTRÖM's Ofen.

1) SEFSTRÖM's Gebläseofen[1]) (Taf. IV. Fig. 51, 52). *A* und *B* luftdicht mit einander verbundene Eisenblechcylinder, deren innerer mit feuerfesten Steinen oder einer aus 1 Thl. feuerfestem Thon und 3—4 Thln. gesiebtem Quarzsand bestehenden Masse *D* ausgekleidet ist. In den Raum *F* tritt durch *C* Gebläseluft, erhitzt sich und strömt durch 8 Düsen *a* von starkem Eisenblech und 12 Mm. Durchmesser in den Ofen. Den Düsen gegenüber befinden sich zweckmässig im äussern Mantel mit dicken Glasschiebern versehene Oeffnungen zum Reinigen der ersteren. Die Düsenröhren gehn durch die feuerfeste Masse hindurch und lassen sich so leichter reinigen, als wenn entsprechende Oeffnungen in letzterer ausgespart wären. Mittelst eines Monometers *E* lässt sich die Windpressung messen und der Effect des Ofens durch Aufsetzen eines bis 50 Cm. hohen Eisencylinders auf seinen Kranz und durch Anwendung besonders erhitzter Gebläseluft noch erhöhen.

Schmiedeeisen, Mangan und Nickel lassen sich in einem solchen Ofen schmelzen.

Auf sehr einfache Weise kann man einen ähnlichen Apparat herstellen, wenn man einen mit mehreren Düsenlöchern versehenen Thontiegel in einen etwas grössern setzt, die Fuge zwischen beiden sorgfältig verstreicht und in den Zwischenraum zwischen beide Tiegel Wind einbläst.

1) POGGEND. Ann. Bd. 15. S. 612.

Je nach der Grösse und Anzahl der auf einer Unterlage *c* einzusetzenden Tiegel *b* hat der Ofen verschiedene Dimensionen und man befeuert ihn mit Holzkohlen, Koks oder Anthracit, letzterer in etwa 15 Mm. starken Stücken.

Beispiele.

Ein kleiner Ofen in der Bergwerksschule zu Fahlun[1]) für 6 kleine Eisentuten (Taf. VI. Fig. 86) hat 18 Cm. äussern Durchmesser bei 15 Cm. ganzer Höhe und einem 7 Cm. hohen Aufsatzringe; Weite und Höhe im Lichten $10^1/_2$ Cm., Dicke der feuerfesten Masse 25 Mm.; Abstand zwischen den beiden Cylindern an den Seiten 12 Mm. und am Boden 25 Mm. Während man früher in 4 grösseren Tiegeln und in grösseren Oefen bei Eisensteinsproben nahe 1 Stunde blasen musste und 3 Cbfss. (0,0945 Cbmet.) Holzkohlen verbrauchte, so erfordert ein kleiner Ofen mit 6 Tiegeln in $^1/_2$ Stunde nur $^1/_2$ Cbfss. (0,0157 Cbmet.) Kohlen von $^1/_2$ Cbzoll Grösse. Zum Prüfen der Thone auf ihre Feuerbeständigkeit wendet OTTO einen Ofen von folgenden Dimensionen an: Weite 30 Cm. und Höhe 44 Cm. bei 8 Düsen, 8,6 Cm über dem Boden und von 1 Cm Weite; einstündiges Feuern mit Koks bei $^1/_4$—$^1/_2$ Zoll (6—12 Mm.) Pressung.

RACHETTE's Ofen.

2) Ofenconstruction von RACHETTE. Sollen viele Proben auf einmal im SEFSTRÖM'schen Ofen behandelt werden, so muss derselbe eine grössere Weite erhalten. Ueberschreitet diese eine gewisse Grenze, so ist die Temperatur im Querschnitt des Ofens keine gleichmässige, namentlich in der Mitte geringer (S. 61). Für solche Fälle empfiehlt AUBEL[2]), einen Probirofen nach RACHETTE'schem System (Taf. IV. Fig. 55.) herzustellen, bei welchem in einem langen schmalen Raum *a* die Formen *b* wechselständig liegen und vor jeder ein Schmelztiegel zu stehen kommt.

DEVILLE's Ofen.

3) DEVILLE's Gebläseofen.[3]) (Taf. IV. Fig. 53, 54) *a* Cylinder von Eisenblech, mit Ringen *b* und *c* verstärkt und innen mit feuerfestem Thon ausgekleidet. *d* auf Füssen ruhender gusseiserner Kessel mit Deckplatte *e*, in welcher 16 Oeffnungen *g* zum Ausströmen des bei *f* in *d* eingelassenen Windes. Der in der Mitte mit einem Tiegel versehene, dann mit einer 5—7 Cm. hohen Lage glühender Holzkohlen und hierauf mit nussgrossen Koks gespeiste Ofen giebt wegen der gleichmässigen Vertheilung des Windes durch seine ganze Ofenbreite hindurch in geringer Höhe über dem Boden eine höchst intensive Hitze (DEVILLE's Blauglühhitze), in welcher thönerne Tiegel wie Glas schmelzen und deshalb, z. B. zum Schmelzen von Platin, Tiegel von Kalk, Kohle

1) TUNNER's Jahrb. 1853 S. 252.

2) C. AUBEL, das RACHETTE'sche System etc. 1863. S. 28.

3) B. u. h. Ztg. 1853. S. 537. — DINGL. Bd. 127. S. 114. — Polyt. Centr. 1857. S 474, 605.

oder Thonerde gewählt werden müssen. Die Asche des Brennmaterials lässt sich leichter entfernen, als aus SEFSTRÖM'schen Oefen.

Diese Einrichtung ist indess nicht neu, sondern schon in früherer Zeit [1]) auf den Harzer Eisenhütten für Eisenproben benutzt. Man legte in einen gusseisernen Topf etwa 10 Cm. über dessen Boden eine durchlöcherte Gusseisenscheibe, überkleidete die Topfwände mit feuerfestem Thon und leitete Gebläseluft unter die Gusseisenplatte.

Einen ähnlichen Ofen hat AIKIN [2]) construirt.

Manipulationen bei Gebläseöfen.

§. 31. Arbeiten bei Gebläseöfen. Diese sind hauptsächlich folgende:

1) Einsetzen der Tiegel. Man stellt in der S. 61 angegebenen Weise vor jede Düse einen Tiegel, der entweder mit einem Fusse versehen ist oder nicht. In letzterem Falle giebt man jedem Tiegel einen Thonuntersatz (Käse) oder bringt eine für mehrere Tiegel gemeinschaftliche Thonplatte auf die Ofensohle und bestreut dieselbe zuvor mit etwas Knochenasche, Sand oder Kohlenstaub zur Verhütung eines Anklebens der Tiegel. Diese dürfen niemals unmittelbar vom Luftstrom getroffen werden, auch müssen die Tiegel in solcher Entfernung von einander stehen, dass das Brennmaterial dazwischen niedersinken kann. Bei einer feststehenden Probiresse wird nach dem Einstellen der Tiegel die offene Vorderseite mit feuerfesten Steinen verschlossen und die Ritzen mit Lehm verschmiert.

2) Befeuern des Ofens. Man bringt auf die Sohle eine Lage glühender Kohlen, darauf todte Kohlen oder Koks, bläst langsam an und giebt erst stärkere Hitze, wenn die Flamme völlig durchgeschlagen ist. Mit sinkendem Brennmaterialniveau wird neues aufgegeben. Damit dasselbe gleichmässig niedergeht, muss man möglichst gleich grosses, nöthigenfalls durch ein Sieb geschlagenes oder mit einer rostartigen Schaufel gefasstes, nicht zu grobes Brennmaterial (Kohlen in Ei- bis Nuss-, Koks in Nussgrösse und kleiner) anwenden.

Zur Erhaltung der richtigen Korngrösse bei Fichtenkohlen schlägt man dieselben (z. B. für den SEFSTRÖM'schen Ofen) durch ein Sieb mit 30 Mm. weiten Maschen auf ein solches mit 15 Mm. weiten. Was auf letzterem liegen bleibt, hat die passende Grösse und ist von zu kleinen Stücken befreit. In grösseren Oefen

1) Eisenhütten-Magazin von TOELLE u. GÄRTNER. 1791. S. 29, 177 — BODEMANN's Probirk. 2. Aufl. 1857. S. 51.

2) BERTHIER-KERSTEN's Probirkunst. I, 125.

braucht man bei einem einstündigen Blasen etwa $2^3/_4$ Cbfss. Holzkohlen.

3) Ausheben der Tiegel. Nach beendigter Schmelzzeit wenn das Brennmaterial niedergegangen ist, werden die Tiegel mittelst einer Tiegelzange (Taf. VII. Fig. 130) entweder durch die Schachtmündung ausgehoben oder man bricht bei feststehenden Oefen die Vorderseite auf und trägt durch diese die Tiegel aus.

4) Reparaturen am Ofen, namentlich in der Formgegend und am Boden, wo sich schlackige Ansätze leicht bilden.

D. Sublimir- und Destilliröfen.

Construction.

§. 32. Allgemeines. Da es bei den Destillations- und Sublimationsprozessen nur auf die Erzeugung einer gewissen, mehr oder weniger hohen Temperatur ankommt, so kann man sich der Muffel-, Wind- oder Gebläseöfen zur Aufnahme der betreffenden Gefässe (Retorten, Röhren) bedienen.

Windöfen.

Bei Windöfen legt man die Röhren von Eisen, Thon, Porzellan etc. in einen sonst durch Thüren *x* (Taf. IV. Fig. 46) verschlossenen Ausschnitt des Ofens über das Feuer; bei Retorten stellt man diese entweder auf besondere Träger *n* oder legt auf den Rost mehrere Untersätze (Käse), stellt darauf die Retorte und lässt deren Hals durch eine entsprechend grosse, sonst durch eine Thür verschlossene Oeffnung hervorragen.

Muffelöfen.

Ganz ähnlich wie Windöfen kann man Muffelöfen zur Aufnahme einer Retorte oder einer Röhre umgestalten, nachdem die Muffel herausgenommen.

Gebläseöfen.

Bei Gebläseöfen, z. B. mehrdüsigen Probiressen, stellt man die Retorten (z. B. bei Zinkproben) in passender Höhe auf Untersätze, lässt den Hals durch die offene Vorderseite herausragen und ummauert denselben. Menge und Pressung des Windes dürfen zuweilen nicht so gross sein, wie bei Tiegelschmelzungen.

Wo viele Proben bei Anwendung grösserer Mengen von Probirgut angestellt werden müssen, bedient man sich auf Hüttenwerken besonderer Gefässöfen, kleiner Flammöfen, in denen das Probirgut in Röhren oder Retorten erhitzt wird, z. B. im Idrianer Quecksilberprobirofen (Taf. VII. Fig. 143—145). *a* Herdraum. *b* Rost. *c* Aschenfall. *d* Gemäuer. *e* Luftzuführungs-

1) Ann. d. min. 1855. Liv. 1. p. 31.

canal. *f* eisernes bewegliches Gewölbe. *g* Oeffnungen zur Aufnahme der Röhren. *h* Fuchs. *i* Esse. *k* Röhren zur Aufnahme des Probirgutes. *l* Herdgewölbe. *m* Kette, an welcher das bewegliche Gewölbe *f* aufgezogen wird.

Bedarfs keiner hohen Temperatur, so geschieht das Erhitzen wohl in gläsernen Retorten über Kohlenfeuer, Leuchtgas oder Spiritus (Silber- und Goldamalgam), desgleichen in Glasröhren (Schwefelprobe).

---

2. Kapitel.

Vorrichtungen zur Erzeugung niedriger Temperaturen (Digerir-, Abdampf- und Trockenvorrichtungen).

§. 33. Allgemeines. Zur Hervorbringung niedriger, die Kochhitze des Wassers nicht viel übersteigender Temperaturen kann man anwenden:

Vorrichtungen.

1) Sandbäder, abgeschlossene Räume, welche am Boden in einer kastenförmigen Vertiefung eine oder mehrere über einer Glüh- oder Flammenfeuerung liegende mit Sand bedeckte Eisenplatten haben, an der Seite und nach oben durch Sandsteinplatten oder mit Gyps überzogene gemauerte Wände geschlossen und an der Vorderseite mit Aufschieb- oder Flügelfenstern versehen sind. Zum Abzug der Gase und Dämpfe befindet sich oben an der Hinterwand ein nicht zu enger, in einen russischen Schornstein etc. mündender Abzugcanal, während die Feuergase aus dem Feuerungsraum in einen besonderen Schornstein gehen.

Sandbad.

Das im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal (Taf. V. Fig. 66) befindliche kleine Sandbad *C* besteht aus zwei Abtheilungen, jede für sich heizbar. Die grössere hat 70 Cm. Länge und 37 Cm. Breite, die kleinere 31 Cm. Länge und dieselbe Breite.

Ein mit einem Muffelblatt oder einem Eisenblech, darauf Sand, bedecktes Kohlenbecken lässt sich zu gleichem Zwecke verwenden, wenn es unter einer gut ziehenden Esse steht.

Je nach der erforderlichen Temperatur stellt man das Gefäss beim Auflösen (S. 34), Abdampfen (S. 35) oder Trocknen (S. 37) mehr oder weniger weit entfernt von der Wärmequelle aufs Sandbad.

2) Freies Feuer, wobei man die gutgekühlten Gläser etc. entweder direct (auf einem mit oder ohne Drahtnetz versehenen

Freies Feuer.

Ringe aufstehend oder am Halse gefasst und sonst frei schwebend) oder in einer mit Flusssand versehenen Eisenblechschale in einem passenden Stative über glühenden Kohlen, Leuchtgas oder der Spiritusflamme erhitzt. In den letzteren beiden Fällen empfiehlt es sich, als Unterlage für das Gefäss ein Eisendrahtnetz anzuwenden, auf welches Asbest gelegt worden oder welches über einer dünnen Eisenblechplatte an den 4 Ecken derselben auf Stiften aufgenietet ist.

Die Vorrichtung muss unter einem gut ziehenden Schornstein oder in einem ganz abgeschlossenen Raum von der Einrichtung wie ein Sandbad stehen, nur dass den Boden desselben keine Feuerung, sondern eine Sandsteinplatte bildet.

Wasserbäder.

3) Wasserbäder, wenn das Abdampfen, Trocknen etc. bei einer die Temperatur des siedenden Wassers nicht übersteigenden Wärme geschehen muss.

Wasserbäder zum Abdampfen bestehen zweckmässig aus einem 12—18 Cm. weiten halbkugelförmigen Gefäss von Kupferblech, Gusseisen oder Porzellan (Taf. IV. Fig. 37), in welchem Wasser durch eine Gas-, Weingeist- oder Oellampe oder die Hitze des Sandbades im Kochen erhalten wird. Aufgelegte Ringe mit entsprechenden Ausschnitten dienen zur Aufnahme der Gefässe (Porzellantiegel, Schalen) von verschiedener Grösse.

Wasserbäder zum Trocknen (Taf. IV. Fig. 56) bestehen aus zwei mit einander verbundenen Kästen *a* und *b* von Weiss- oder Kupferblech, welche einen bis reichlich zur Hälfte mit Wasser zu füllenden Zwischenraum *c* lassen. Die auf einem Uhrglase, einem Trichter etc. enthaltene zu trocknende Substanz wird in den mit einer Thür *d* verschliessbaren innern Raum *e*, welcher ein auf 4 Füssen ruhendes Drahtgestell zur Aufnahme der Gefässe enthalten kann, und das Wasser zum Sieden gebracht. Die Thür *d* enthält zwei Oeffnungen behuf der Luftcirculation. Die eine Oeffnung *f* im Deckel dient zum Einfüllen des Wassers und wird verschlossen gehalten, die andere *g* nimmt eine gebogene Glasröhre zur Entfernung des verdampfenden und sich theilweise condensirenden Wassers auf.

Das Erhitzen des Gefässes geschieht auf dem Sandbade, auch wohl über der Gas-, Spiritus- oder Oellampe.

Luftbad.

4) Luftbäder. Sind höhere Temperaturen als 100° zum Trocknen erforderlich, (z. B. für Braunstein 120°), so wendet man wohl ein Luftbad in Gestalt eines oblongen Kupferblech-

kastens oder Cylinders *a* (Taf. IV. Fig. 58) an, welcher auf einem Drahtdreieck die zu trocknende Substanz in einem Uhrglase, Porzellantiegel etc. aufnimmt. Der mit 3 Beinen versehene Cylinder *a* wird mit einem, ein Thermometer *b* haltenden Deckel *c* geschlossen und durch eine untergestellte Spirituslampe etc. bis zur betreffenden Temperatur erhitzt.

Trockenscheibe.

Zu ähnlichem Zwecke dient die §. 50, 2 beschriebene Trockenscheibe (Taf. IV. Fig. 60).

---

3. Kapitel.

Einrichtung von Probirlaboratorien.

Zweckmässige Einrichtung.

§. 34. Probirlaboratorien. Ein für trockne Proben eingerichtetes Laboratorium muss enthalten:

1) einen Raum zum Zurichten des Probirgutes, am besten in zwei Abtheilungen, die eine mit den Vorrichtungen zum Trocknen der Proben (Trockenofen, Trockenschrank, Wasserbad etc.) nebst Trockenprobenwage, die andere mit solchen zum Zerkleinern (Mörser, Reibschalen), Sieben, Mischen etc. des Probirgutes;

2) Wagenzimmer, und zwar eins für die Korn- und Münzwagen und ein anderes für die Vorwagen und grössere Handwagen. Die Wagen sind auf die §. 47 angegebene Weise unabhängig vom Fussboden und mit seitlichem Lichte aufgestellt. Unter dem Wagentisch befinden sich Schiebladen oder Schränkchen zur Aufnahme der beim Wägen, Beschicken etc. erforderlichen Geräthschaften und zwischen den Fenstern Schränke und Repositorien für Zuschläge. Flüsse, Hüttenproducte etc. Das Vorwagenzimmer enthält noch einen Tisch zum Zurechtmachen der Proben, einen Schrank zur Aufbewahrung der Proben bis zu ihrer Erledigung, sowie zur Seite des Ofens ein Repositorium zur Aufbewahrung der Capellen;

3) die Probirküche, je nach Bedürfniss an einer oder an zwei Wänden mit neben einander befindlichen Steinkohlenmuffel- und Windöfen, festgemauerten grösseren und kleineren gewöhnlichen Windöfen, einem Münzprobirofen und einem SEFSTRÖM'schen Ofen, möglichst mit separaten Essen in der Wand; vor den Fenstern bis zu den Fensterbänken Schränke zur Auf-

bewahrung der Probirgefässe, zwischen den Fenstern Schränke oder Repositorien zur Aufnahme des Arbeitsgezähes, von Säuren und überhaupt nassen Reagentien; einige Tische zur Aufnahme der Probenbleche, insofern dazu die Deckel der Schränke unter den Fenstern nicht dienen sollen. Vor einem Fenster befindet sich ein transportabler Ambos und in der Fensterbank eine Gusseisenplatte zum Aufschlagen der Probirgefässe, sowie vor einem anderen ein grösserer Mörser, ein Schraubstock u. a.; in einer Ecke des Raumes fliessendes Wasser;

4) Raum für den Vorrath an Brennmaterial und sonstigen grösseren Artikeln.

Sollen Proben auf nassem Wege angestellt werden, so bedarfs entweder eines besonderen Laboratoriums oder man legt an die eine Wand der Probirküche noch ein Sandbad (auch wohl ins Probentrockenzimmer) und eine Vorrichtung zur Wasserdestillation und bringt auf den Schränken vor den Fenstern Stative zum Filtriren etc., überhaupt für Arbeiten auf nassem Wege an.

Einen GAY-LUSSAC'schen Apparat stellt man zweckmässig in einem besonderen Zimmerchen auf.

Beispiele.

Nachstehende Beispiele ergeben die Einrichtung einiger Probirlaboratorien:

Przibramer Labor.

1) Probirlaboratorium der Przibramer Schmelzhütte.[1]) Taf. V. Fig. 61 Grundriss. Fig. 62 Durchschnitt. Fig. 63 Vorderansicht. Fig. 64 Hinteransicht. (Fig. 62—64 doppelte Grösse von Fig. 61.)

Zimmer I. Chemisches Laboratorium. *a* Esse, davor ein meissnerischer Heizofen mit Ventilation und Sandbad *b*. *c* Arbeitstisch. *d* GAY-LUSSAC'scher Silberprobenapparat. *e* Tisch zur Aufnahme von Glasgeräthschaften.

Zimmer II. Schliegwagenzimmer. *f* Tische zur Aufnahme der Schliegwagen, eichene Platten, mit Bankeisen und Eisenspreitzen an die Zimmerwände befestigt. *g* Wagentisch, über welchem eine grössere Wage für die Belastung von 5 Pfd. auf jeder Wagschale. *h* Reagentienkasten. *i* Tisch zum Zurechtmachen der Proben. *k* Fenster, durch welches die Proben zu den Probiröfen hinausgereicht werden.

Zimmer III. Kornwagenzimmer. *f* Kornwagentische.

1) RITTINGER's Erfahrungen etc. Jahrg. 1857. S. 29.

l Tisch, auf welchem eine Hüttenproductensammlung. *m* Kasten für Glasgeräthschaften. *n* Schreibtisch. *o* Thür zum Hausgang.

In allen drei Zimmern zwischen den Fensterspalten befindliche Kästen mit Fächern und Thüren enthalten Proben, sowie chemische und Probirgeräthschaften.

Zimmer IV. Eigentlicher Probirgaden. *A* durch eine Glasthür T vom Hausgang abgesperrter Arbeitsraum, darin: *p* Kasten mit Fächern, welcher als Wagentisch einer grössern Trockenproben-Wage dient; *q* und *r* Tische zur Aufnahme der Probenbleche und Ingüsse, letzterer mit einer 75 Mm. dicken Gusseisenplatte von 30 Cm. im Quadrat zum Ausschlagen der Probenkönige. In demselben Raume befindet sich ein kleiner transportabler Ambos.

Raum *B* enthält: 2 Windöfen *w* für Holzkohlenfeuerung (Taf. IV. Fig. 41, 42), den Tisch *s* mit gusseiserner Reibplatte und dem Probenmörser *t*.

Heizraum *C* mit Steinkohlenkasten *v* mit 5—6 tägigem Vorrath. Zwischen *A* und *C* stehen 5 Probiröfen *z* und ihre beiderseits bis an die Decke aufgeführten Mantelmauern *u*, zwischen welchen sich die untere Ausmündung der Hauptesse *E* befindet. Die beiden äussern und der mittlere sind Muffelöfen für Silberproben (Taf. III. Fig. 29—32), die beiden andern Windtiegelöfen für Bleiproben (Taf. III. Fig. 48—51), sämmtlich mit Steinkohlenfeuerung.

Heiz- und Arbeitsraum sind durch eine Scheidewand völlig getrennt, wodurch der Probirer in letzterem vor Staub und Zug geschützt ist. Mittelst eines durch die Wand gehenden Sprachrohrs wird der Heizer commandirt. *x* gemauerte Luftzuführungscanäle unter der Sohle, nach aussen mit Gittern versehen und durch Schieber zu schliessen. *y* 4 hölzerne Stellagen mit eisernen Stützen zur Aufbewahrung von Probirgeschirren; auch befindet sich hier ein Holzrechen zum Aufhängen des Probirgezähes. Zur Ableitung des Staubes, Rauches und der heissen Luft aus *A*, *B* und *C* führen an der Decke angebrachte Canäle theils in die Esse, theils in den Mantel.

Raum *D* dient zur Aufbewahrung der täglich benutzten Geräthschaften, z. B. Probirtuten, Lehmkugeln, Knochenasche etc.

Nach längerer Erfahrung bei Benutzung des Przibramer Laboratoriums haben sich für eine neue Anlage nachstehende Abänderungen als wünschenswerth empfohlen: Breite des Raumes *C* hinter den Probiröfen wenigstens 2,63 Met.; Entfernung der

Windöfen *a* aus dem Raume *B* und alleinige Benutzung desselben zum Vorrichten der Proben; statt der Windöfen besser ein zweckmässiger Heizofen und ein Sandbad für chemische Arbeiten, zum Probentrocknen etc.; Abschliessung des Raumes *B* durch Thüren sowohl vom Eingange, als auch von *C* zur Abhaltung des Kohlenstaubes; Anlage der Windöfen an der Hinterwand von *C* und hinter derselben ein Anbau zur Aufbewahrung des Brennmaterials; Ueberdeckung des Raumes vor und hinter den Probiröfen durch ein einziges Gewölbe, auf dessen Mitte die Esse; der Mantel der Probiröfen würde sich ebenso wie jetzt an dieses Gewölbe anschliessen, die Essen der einzelnen Oefen könnten höher, dafür im Querschnitt kleiner sein und man könnte sie statt mit Schiebern, welche durch die hohe Temperatur leiden, mittelst Klappen schliessen, die durch Hebelstangen und Zugketten zu reguliren wären; Anbringung, wo es der Raum gestattet, von zwei oder mehreren Muffeln an derselben Feuerung der Silberprobiröfen zur Ausnutzung der Hitze und Erzielung stufenweise abnehmender Temperaturen (S. 50); Abführung einer mit Klappe versehenen Luftlutte aus dem Probirgaden bis über das Hausdach, damit die von den Essen aus diesem Raum durch Heizthür, Eintrageöffnungen etc. weggesogene Luft, die sonst nur durch Thüren und Fenster wieder eindringt, ersetzt wird.

Berliner Laborat.

2) Probirlaboratorium der Berliner Bergakademie (Taf. V. Fig. 65) nach H. WEDDING.

Zimmer I. für Löthrohrprobirkunst. *a* Digestorium. *b* für den Docenten. *c* für die Zuhörer.

Zimmer II. für Probirkunst auf nassem und trocknem Wege. *d* Digestorium. *e* Zugofen. *f* SEFSTRÖM'scher Ofen. *g* Ventilator. *h* Arbeitstische.

Zimmer III. Wagenzimmer. *i* Tisch für Einwiege- und Probirwagen. *k* Tisch für Löthrohr- und chemische Wage. *l* Tisch für Korn- und Probirwage.

Zimmer IV. Probirküche. *m* grosser Muffelofen. *n* kleiner Muffelofen. o Platte zum Aufschlagen der Tiegel.

Holzappler Laborat.

3) Probirlaboratorium zu Holzappel (Taf. V. Fig. 69; Taf. VI. Fig. 70).

A Destillirapparat mit zugehörigem Zug *a*. *B* und *C* Sandbäder mit Zug *b*. *D* Calciniröfen. *E* Windofen mit Zug *e*. *F* Koksmuffelofen mit Zug *f*. *g* Luftzug. *k* Kohlenbecken.

4) Probirlaboratorium der Clausthaler Bergakademie (Taf. V. Fig. 66).

Clausthaler Laborat.

Zimmer I. Probirküche. *A* Steinkohlenmuffelofen, an der Hinterseite zu feuern (Taf. III. Fig. 29—32). *B* desgleichen, mit Schürloch an der Vorderseite (Taf. II. Fig. 19—24). *C* Sandbad in 2 Abtheilungen (S. 67). *D* Probiresse (S. 62) mit 2,9 M. hohem Mantel, durch eine Thür verschliessbarem Zugang bei *h* und dem mit 4 Düsen versehenen Schachte *k*, welche durch einen über *N* aufgehängten Lederbalg (S. 63) mit Wind gespeist werden. *E* Windofen für Blei- und Kupferproben (S. 56). *F* eiserner Münzprobenofen mit Holzkohlen- oder Koksfeuerung (Taf. I. Fig. 8 u. 9) auf 0,9 M. hoher Mauerbank, mit Aussparung zur Aufnahme von Brennmaterial versehen. *G* eiserner Münzofen mit Holzkohlenfeuerung (Taf. I. Fig. 1—4). *H* Holzkohlenmuffelofen, aus Thonplatten zusammengesetzt (Taf. I. Fig. 7). Beide stehen auf gleich hoher Untersatzmauer, wie *F*. Ueber den Apparaten *A*—*F* befindet sich ein Rauchmantel mit Esse zur Aufnahme der Feuergase aus *C*, *D*, *E*, *F*, *G* und *H*; *A* und *B* haben besondere sich an die Esse anlehnende Schornsteine und sind später eingebaut, indem die Anlage ursprünglich (1841) nur für Holzkohlenmuffelöfen eingerichtet worden, so dass sie im Ganzen auf grosse Zweckmässigkeit keine Ansprüche machen kann.

I Wasserdestillirapparat. *K* transportabler Holzkohlenwindofen (Taf IV. Fig. 45, 46), unter dem Essenmantel stehend. *L* grosser Windofen für Eisenproben (Taf. III. Fig. 37). *M* Repositorium für Probirgeräthschaften (Probenbretter, Giessbleche etc.) und Probirgefässe. *N* Gezähschrank. *O* Arbeitstische in den Fensternischen, mit Schränken darunter. *P* Platte zum Aufschlagen der fertigen Proben mit Ambos *W*. *Q* Wand mit Haken zur Aufnahme des zu gebrauchenden Probirgezähes. *R* Schraubstock. *S* Mörser. *T* Wasserbottich. *U* Ausgang nach der Hausflur. *V* desgleichen ins Wagenzimmer. *X* Probenschrank. *Y* Repositorium mit nassen Reagentien.

Zimmer II. Schliegwagenzimmer. *a* Tischplatten mit Schiebladen zur Aufnahme der Vor- und gröberen Wagen. *b* Repositorium mit zu untersuchenden Erzen und Hüttenproducten. *c* Repositorium, zur Hälfte mit Reagentien auf trocknem Wege, zur Hälfte mit Probirgefässen (Capellen, Blei-, Röst- und Ansiedescherben, Blei- und Kupfertuten, Eisentiegeln). *d* Ofen. *g* Tisch zum Zurechtmachen der Proben.

Zimmer III. Kornwagenzimmer. *e* Schrank mit Glassachen. *f* Schreibtisch. *k* Kornwage.

Pariser Laboratorium.

5) Rivot's Laboratorium in der Pariser Bergschule (Taf. V. Fig. 67, 68).

A Sandbad mit Schürloch *B* und Aschenfall *C*; der von der Feuerung abgehende Fuchs *D* mündet in die Esse *E*. *F* Windofen zum Rösten und für eine Bleiprobe. *G* Ofen zu 4 Tiegeln. *H* und *I* Oefen für Kupfer- und Bleiproben. *K* Muffelofen zum Rösten und Abtreiben, an der Vorderseite durch zwei Thüren geschlossen, deren oberste zum Chargiren dient. *L* Mantel. *M* Unterstützungsmauern, auf denen zunächst Eisenschienen *N*, 0,06 M. breit und 0,015 M. dick, und darauf Thonplatten *O* von 0,05 M. Dicke liegen, auf denen die Oefen ruhen. *P* eiserne Bänder. *Q* Magazin für Steinkohle für das Sandbad. *R* desgl. für Holzkohle. *S* desgl. für Koks. *T* Platte, zum Zurückhalten des Brennmaterials. *U* Oeffnungen mit Schiebern, unter den Rost der Zugöfen führend.

Barre [1]) giebt einen detaillirten Kostenanschlag von den im Rivot'schen Laboratorium befindlichen Gegenständen. Es betragen danach die Kosten für

Wagen und Gewichte . . .	824	Fr.
Reagentien	98	„
Oefen	1190	„
Instrumente, Utensilien etc. .	1068	„
Mobiliar	217	„
Bücher	44	„
Zusammen	3441	Fr.

Cornisches Laborat.

6) Cornwaller Kupferproben-Laboratorium (Taf. VI. Fig. 71). *a* vier Windöfen. *b* Büchsen für die Reagentien. *c* Koksbehälter. *d* Wage. *e* Ambosse. *f* Bleche zum Ausschlacken der Könige. *g* Probenschrank. *h* Kammer für Tiegel, Reagentien etc.

Pariser Goldprobenlaborat.

7) Goldproben-Laboratorium der Pariser Münze [2]) (Taf. VIII. Fig. 165—168). *A* Gasleitungsrohr mit den Gasbrennern *a* und Regulirungshahn *b*. *c* Kölbchen, aus deren Hälsen die Dämpfe bei *d* entweichen. *e* Bänke zur Aufnahme der Kolben nach beendigtem Kochen, deren Halsmündungen sich unter um Charniere beweglichen Klappen *f* befinden, die vor

1) Bullet. de la société de l'industr. minér. 1855. Tom. I. p. 221.

2) Polyt. Centr. 1854. S. 1442; 1857. S. 314.

den Oeffnungen *g* angebracht und emaillirt sind. *h* Schiefertafel zur Notirung der Zeit des Kochens. *i* Porzellangefäss mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht. *k* Porzellangefäss mit destillirtem Wasser. *l* Nische mit den 3 Porzellantrichtern *m*, welche die Aufschriften „Salpeters. Silberoxyd, Salpetersäure und Waschwasser" führen und mit Platinsieben (Taf. VIII. Fig. 168) zur Aufnahme der Silberlösung und der Waschwasser von den Goldröllchen versehen sind, welche die Kohlenstückchen zurückhalten. Die Flüssigkeiten gelangen durch die Steinzeugröhren *n* in die Flaschen *o*. *p* Schale zum Auffangen der aus *i* und *k* fliessenden Tropfen. *q* Oeffnungen, in die Esse des Probirofens (Taf. I. Fig. 12—14) mündend. Man verbraucht für jeden Brenner in der Stunde etwa 15 Liter Gas zu $^1/_2$ Centimen und das Kochen jeder Probe dauert im Ganzen 30 Minuten.

III. Abschnitt.

Probirgefässe.

§. 35. Allgemeines. Es unterscheiden sich die Probirgefässe für trockne und nasse Proben. Das Material für erstere, sowie deren Grösse und Gestalt variiren hauptsächlich nach den darin vorzunehmenden Reactionen, und zwar kommen hauptsächlich zur Verwendung: Gefässe von Thon (Scherben, Tuten, Tiegel, Röhren, Retorten, Muffeln), Knochenmehl oder Aescher (Capellen), Kohle (Kokscapellen, Kohlentiegel), Eisen (Tiegel, Röhren, Retorten), Porzellan (Tiegel, Retorten, Röhren), Glas (Röhren, Retorten), Kalkerde oder Thonerde.

Gefässe für nasse und trockne Proben.

Für gewichtsanalytische nasse Proben dienen theils dieselben Gefässe, wie für massanalytische; ausserdem erfordern letztere aber noch besondere Gefässe.

---

1. Kapitel.

Probirgefässe für trockne Proben.

A. Probirgefässe von Thon.

§. 36. Allgemeines. An Probirgefässe aus Thon, dessen wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde und Wasser sind, lassen sich unter Umständen nachstehende Erfordernisse stellen:

Erfordernisse für Thongefässe.

Feuerbeständigkeit.

1) Feuerbeständigkeit bei der Temperatur, welcher sie auszusetzen sind. Die Feuerbeständigkeit hängt hauptsächlich von der Zusammensetzung des Thones ab und nimmt zu, je reicher derselbe an Thonerde und je ärmer an fremden Beimengungen. Am nachtheiligsten sind Alkalien, dann folgen Eisenoxydul, Manganoxydul, Eisenoxyd, Kalkerde, und am wenigsten Talkerde. Ein Gehalt an Schwefelkies bewirkt Springen, Aufblähen und Schmelzen, schon 1/4 % phosphorsaure Salze Schmelzen. Auch ein Bitumengehalt ist schädlich. Während 3—4 % Eisenoxyd noch nicht sehr stark einwirken, ist ein gleich grosser Alkaligehalt schon sehr schädlich. Bei einem sich nur gelb und nicht roth brennenden Thon ist der Eisengehalt nicht zu fürchten. Mechanisch beigemengte Kieselsäure steigert die Strengflüssigkeit nach BISCHOF[1]) bis zu einem gewissen Temperaturgrade, steigt letzterer aber höher, z. B. bis zur Gussstahlschmelzhitze, so trägt diese Kieselsäure zum Flüssigwerden des Thones bei, so dass in den andauerndsten und höchsten Hitzgraden, deren man aber seltener bedarf, der thonerdereichste Thon der feuerbeständigste ist. Zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit giebt man dem Thone zuweilen Zusätze, z. B. Sand, Chamotte, kohlehaltige Stoffe etc. Während nach BISCHOF[2]) die amorphe Kieselerde geradezu im Thon als Flussmittel auftreten kann, so erhöht die krystallisirte die Strengflüssigkeit.

Prüfung auf die Feuerbeständigkeit.

Von der Feuerbeständigkeit eines Thones kann man durch die chemische Analyse weniger als durch directe Glüheproben Aufschluss erhalten. Die chemische Analyse lässt zwar schliessen, wenn die vorhin erwähnten schädlichen Stoffe 1/15 — 1/20 ausmachen oder wenn man Bruchtheile eines Procentes an Alkalien oder phosphorsauren Salzen findet, dass der untersuchte Thon nicht zu dem besten feuerfesten gehört; sie lässt aber unentschieden, ob die Kieselsäure frei oder gebunden, löslich oder unlöslich, ob Basen frei vorhanden oder silicirt sind. Durch vorherige Schlämmversuche kann man nach FRESENIUS[3]) die freie Kieselsäure, wenn sie einigermassen körnig oder sandig ist, abscheiden.

Glüheproben werden entweder mit dem Thon für sich oder mit Zusätzen ausgeführt. Letzteres Verfahren wendet BISCHOF[4])

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 91. S. 19.
2) DINGL. Bd. 174. S. 140.
3) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 67. S. 64.
4) DINGL. Bd. 159. S. 54, 121; Bd. 161. S. 208, 291; Bd. 164. S. 116; Bd. 169. Heft 5 u. 6.

an und findet einen Thon um so strengflüssiger, eine je geringere Menge beigemengter Quarz ihn in heller Rothgluth zur Schmelzung bringen kann.

Einfacher und weniger zeitraubend ist das Verfahren von Otto[1]), nach welchem man aus dem Thon Steine von 10 Cm. Länge, 5,5 Cm. Breite und 3,7 Cm. Dicke formt, diese trocknet und brennt und dann im Sefström'schen Ofen (S. 64) $^3/_4$—1 Stunde lang mit wallnussgrossen Koks bei 6—12 Mm. Quecksilberpressung in der höchsten Weissgluth erhitzt, nachdem das Anfeuern mit Holzkohlen geschehen. Sind z. B. zwei Thone zu vergleichen, so legt man die 2 Probirsteine davon einander kreuzweise gegenüber auf einer 5,5 Cm. hohen feuerfesten Unterlage. Die beiden gegenüberliegenden Steine müssen sich, wenn sich keine Düse verstopft hat, gleichmässig verhalten. Je nach ihrer Feuerbeständigkeit widerstehen die Steine, ohne ihre ursprüngliche Form wesentlich zu verändern, oder kommen mehr oder weniger zum Fluss. Von besonderer Feuerbeständigkeit zeigten sich bei diesen Proben die Steine von Garnkirk in Schottland, aus der Vygen'schen Fabrik bei Duisburg und von R. Keller in Stolberg.[2])

Im Nachstehenden mögen einige Analysen[3]) der besten feuerbeständigen Thone folgen: Thonanalysen.

	Si	Al	Ca	Mg	Fe	K	Na	H	Organ. Substanz.	Hygrosk. Wasser.	Freie Kieselsäure.	Gebund. Kieselsäure.
1.	47,50	34,37	0,50	1,00	1,24	Spr.	—	14,00	—	0,43	—	—
2.	—	28,65	1,46	0,31	1,08	0,56	0,27	0,61	—	--	47,56	21,15
3.	43,65	35,93	0,88	—	1,00	—	—	18,00	—	—	—	—
4.	61,52	20,92	0,02	4,97	0,50	Spr.	—	11,70	—	2,70	—	—
5.	55,46	31,74	0,19	0,14	0,59	2,49	0,68	9,37	--	—	—	—
6.	77,32	15,57	Spr.	0,13	0,86	0,67	0,63	5,61	—	—	—	—
7.	59,01	24,26	1,32	0,72	4,04	1,20		10,24	—	—	—	—
8.	63,30	23,30	0,73	—	1,80	—	—	10,30	—	—	—	—
9.	48,04	34,47	0,66	0,45	3,05	1,94	—	11,15	—	—	—	—
10.	52,06	29,38	0,43	0,02	2,37	2,29	—	10,27	—	2,56	--	—
11.	48,99	32,11	0,43	0,22	2,34	3,31	—	9,63	—	2,33	—	—
12.	46,32	39,74	0,36	0,44	0,27	12,67	—	12,08	—	—	—	
13.	66,16	22,54	1,42	Spr.	5,31	3,14	—	—	—	—	—	—
14.	59,48	28,95	Spr.	—	1,05	—	—	11,05	—	—	—	—
15.	—	26,0	—	2,0	—	—	—	14,0	—	—	2,0	56,0
16.	—	25,0	—	Spr.	—	—	—	12,6	—	—	9,8	52,0
17.	43	40	—	—	1,5	—	—	15,5	—	—	—	—

1) Dingl. Bd. 163. S. 193.

2) Berggeist 1864. No. 55.

3) Kerl, metallurg. Hüttenkde. 1861. I, 357; II, 664. — Percy-Knapp, Metallurgie. I. 215. — Dingl. Bd. 169. S. 465. — B. u. h. Ztg. 1862. S. 116; 1864. S. 212.

1) Grossalmeröder Thon im Hessischen nach SALVETAT. 2) Desgl. nach Dr. HAHN. 3) Passauer Thon nach FUCHS. 4) Meissener Thon nach SALVETAT. 5) und 6) Rheinischer Thon, resp. von Vallendar und Mehlem. 7) Schöninger Thon im Hannoverschen nach STRENG. 8) Bester Stourbridge-Thon nach COWPER. 9) Thon von Stannigton bei Sheffield nach HAMBLY. 10) Thon von Teignmouth in Devonshire nach W. WESTON, zu Cornwall-Tiegeln. 11) Desgl. von Poole in Dorsetshire nach Dems. 12) Chinathon aus Cornwall nach COWPER. 13) Thon von Glasgow nach E. RILEY, beste Sorte. 14) Thon von Gartsherrie in Schottland, nach SCHWARZ. 15) und 16) Beste belgische Thone, resp. von Tahier und Mazet. 17) Thon von Jaszo für die Probirgefässe zu Arany-Idka.

Reissen des Thones.

2) Nichtrissigwerden in der Hitze. Damit die Tiegel in der Hitze möglichst wenig schwinden und beim Temperaturwechsel nicht reissen, versetzt man den solche Eigenschaften besonders zeigenden fetten Thon mit nicht schwindenden Zusätzen oder Cementen (Quarzsand, Chamotte aus zerstossenen feuerfesten Thonscherben, magerem Thon, Graphit, Koks), welche meist auch gleichzeitig die Feuerbeständigkeit erhöhen oder als starres Skelett dem Tiegel im Feuer den nöthigen Halt geben sollen. Die Magerkeit oder Fettigkeit eines Thones wird hauptsächlich durch dessen Gehalt an freier Kieselsäure bedingt, und hängt davon auch die Menge des Zusatzes von Cement (häufig 1 Vol. Chamotte auf 2 Vol. frischen Thon) ab. Weniger als feiner Staub, als von dem Korn eines groben Schiesspulvers sind die genannten Zusätze am wirksamsten, kommen aber in ersterem Zustande zur Verwendung, wenn man einer Corrosion des Gefässes entgegenwirken will. Bei gröberem Korn sind die Gefässe zwar beim Temperaturwechsel weniger leicht rissig, werden aber weniger fest und poröser.

Auf ihr Verhalten bei Temperaturveränderungen prüft man die Tiegel dadurch, dass man sie kalt in einen stark glühenden Ofen bringt und, glühend aus diesem herausgenommen, sie der Zugluft oder Gebläseluft aussetzt oder sie ins Wasser taucht und, wenn sie nicht gebrochen, wieder in den Ofen bringt. Gute Tiegel bestehen diese Proben, erhalten aber zuweilen eine Menge kleiner unsichtbarer Risse, welche sich an dem Durchgehen kund geben, wenn man in dem Gefäss rasch Bleiglätte einschmilzt. Je härter die Tiegel gebrannt und je dichter sie sind, um so leichter pflegen sie bei den angeführten Proben zu zerspringen.

Corrosion der Tiegel.

3) Widerstand gegen das Durchfressen durch Metalloxyde, Alkalien, Asche etc. Die feuerbeständigsten Tiegel können

durch die bezeichneten Substanzen in der Hitze Schicht für Schicht allmälig aufgelöst werden, bis sie zuletzt durchgehen. Besonders fressend wirken Bleioxyd und auch Antimonoxyd. Häufig lässt sich dies wegen der nicht zu beseitigenden Verwandtschaft zwischen Theilen des Probirgutes und des Probirgefässes (z. B. beim Ansieden des Bleioxydes und der Kieselsäure der Scherben) nicht ganz umgehen, man sucht aber der Corrosion entgegen zu wirken durch Verstärkung der Tiegelwände, feineres Korn der Tiegelmasse, Anwendung von Cementen, welche keine freie (Quarz), sondern mit Basen bereits gesättigte Kieselsäure (Chamotte) enthalten, grosse Dichtigkeit, Glätte und starkes Brennen der Tiegel. Ansiederscherben gehen leicht durch, wenn sie schwach gebrannt sind und als Cement Quarz in gröberen Körnern enthalten.

Um sich von dem Corrosionswiderstand der Tiegel zu überzeugen, braucht man in denselben nur Bleioxyd oder besser ein Gemisch von diesem und Kupferoxyd zu schmelzen. Je öftere Schmelzungen der Tiegel aushält, ohne durchfressen zu werden, um so besser ist er. Es kann aber auch ein Durchsickern des Bleioxydes bei porösen Tiegeln stattfinden.

Dichtigkeit der Thongefässe.

4) Dichtigkeit. Poröse Tiegel saugen dünnflüssige Substanzen ein und vermögen sie nicht zu halten. Dabei wird entweder die Tiegelmasse gar nicht angegriffen oder dies geschieht bei der vermehrten Oberfläche in sehr hohem Masse. Durch Herstellung eines feinen, gleichmässigen und geschlossenen Korns, grosse Sorgfalt beim Formen und Trocknen und durch starkes Brennen sucht man die Dichtigkeit der mit corrosiven Substanzen in Berührung kommenden Gefässe zu erhöhen, welche aber unangenehmer Weise ein leichteres Reissen derselben zur Folge hat.

Zur Ermittlung des Grades der Durchdringlichkeit schmilzt man in dem Tiegel Bleiglätte oder besser eine Substanz, welche, ohne die Tiegelmasse anzugreifen, in Folge der Capillarwirkungen durch die Poren des Tiegels hindurchsickert, z. B. manche Schwefelmetalle, wie Bleiglanz, namentlich aber Schwefeleisen. So sollen z. B. Schmelztiegel von Krumnussbaum an der Donau eine 6stündige Schmelzung von Schwefeleisen im SEFSTRÖM'schen Ofen aushalten, ohne zu weiterer Schmelzung untauglich zu werden.[1])

1) Berggeist 1860. No. 7.

Alle im Vorhergehenden geforderten Bedingungen vereinigen die Schmelztiegel in der Regel nicht; nicht immer brauchen sie dieselben aber auch gleichzeitig bei ihrer Verwendung zu erfüllen.

Zubereitung des Thones. Man lässt den eingesümpften Thon möglichst lange faulen, wobei neben Zersetzung organischer Substanzen Alkalien und Kieselsäure in löslicher Form austreten, also der Thon thonerdereicher wird, und einzelne noch nicht mit Wasser gesättigte Theile der Thonmasse Wasser aufnehmen, wodurch der Thon plastischer, homogener und feuerfester wird. Dann wird derselbe in einem Bassin in Wasser klein gerührt, die trübe Flüssigkeit durch ein Sieb geschlagen und sich, z. B. in einer Erdkuhle, setzen gelassen, wobei das Wasser in die Erde zieht. Sobald der geschlämmte Thon steht, wird derselbe mit Messern in barnsteinförmige Stücke zerschnitten, auf Brettern an der Luft getrocknet und wenn er windhart geworden, d. h. an den Händen nicht mehr klebt, an einem feuchten Orte (z. B. im Keller) aufbewahrt. Zum weiteren Gebrauche wird er auf einen Haufen gebracht, von diesem mit krummen Messern dünne Lagen von oben nach unten abgeschnitten, wobei man Steine etc. aushält, dann unter Zusatz von etwas Wasser zweimal durchgetreten, in parallelepipedische Stücke gebracht, diese mit den Händen auf einer Bank gestaucht und in so kleine Stücke getheilt, wie sie zur Verwendung kommen sollen (Zubereitung des Goslar'schen Thons für die Oberharzer Probirgefässe). Sind Versatzmittel (Sand, Chamotte) erforderlich, so arbeitet man dieselben mit dem geschlämmten Thon gehörig durch (z. B. Sand bei dem Goslar'schen Thon). Auch kann das Durchkneten in Maschinen geschehen.

Die Probirgefässe für die Freiberger Hütten werden aus einem in der Nähe von Oberschöna vorkommenden weissen und sehr quarzfreien Thon angefertigt, welcher nach der Gewinnung in grossen Stücken eingesümpft, gut durchgearbeitet und zu Platten verwalzt wird. Diese werden zu Chamotte gebrannt, gemahlen und dem rohen Thon in solcher Menge durch Treten oder eine Knetmaschine incorporirt, dass derselbe nicht mehr schwindet. Wie bereits bemerkt, wendet man für Gefässe, welche mit fressenden Oxyden zusammenkommen, als Zusatz besser Chamotte wie Quarz an.

Herstellung der Probirgefässe. Die Probirgefässe werden entweder auf der Töpferscheibe gedreht (Blei- und Kupfertuten, grössere Schmelztiegel) oder mittelst Mönchs und Nonne hergestellt (Röst-, Ansiede-, Gaar-, Bleischerben) oder aus freier Hand geformt, indem man sie aus einem Thonballen aufdreht oder wurstförmige Streifen spiralförmig aufeinander knetet (grössere Passauer Tiegel), auch

wohl die Thonmasse um Matrizen von Holz schlägt (Muffeln, Röhren).

Man lässt die geformten Gefässe langsam im Schatten oder bei gelinder Stubenöfenwärme, hierauf bei grösserer Wärme so lange trocknen, bis sie beim Kratzen am Boden hart erscheinen, dann werden sie in Töpferöfen mehr oder weniger stark (hart) gebrannt. Grössere Schmelztiegel kommen auch wohl im ungebrannten Zustande zur Anwendung.

Die Aufbewahrung der Probirgefässe muss an einem trocknen Orte geschehen, weil sie sonst beim raschen Erhitzen zerspringen.

§. 37. Probirscherben. Flache, mehr weite, als hohe Probirgefässe und zwar:

Form der Probirscherben.

1) Röstscherben, möglichst flach und innen glatt, brauchen sie nicht sehr feuerbeständig zu sein, müssen aber, ohne zu reissen, schnellen Temperaturwechsel vertragen und deshalb bei dünneren Wänden eine hinreichende Menge Chamotte oder Quarz enthalten. Dieselben werden in einer mit Thon gefüllten geölten Messingform (Nonne) mittelst eines geölten eingedrückten Mönches hergestellt.

Röstscherben.

Taf. VI. Fig. 72 Arany-Idkaer, Fig. 73 Oberharzer und Fig. 74 Mansfelder Röstscherben.

2) Einstränk- oder Ansiedescherben, tiefer als die vorigen. Sie müssen der fressenden Eigenschaft des Bleioxydes und dem Temperaturwechsel möglichst widerstehen, erhalten deshalb dickere glatte Wände, werden dicht geschlagen und hart gebrannt und erhalten als Zusatz zweckmässiger pulverförmige Chamotte, als Quarz.

Ansiedescherben.

Taf. VI. Fig. 75 Freiberger, Fig. 76 Oberharzer, Fig. 77 Mansfelder und Fig. 78 Arany-Idkaer Ansiedescherben.

3) Gaarscherben. Müssen denselben Anforderungen genügen, wie die Ansiedescherben, sind aber flacher (Taf. VI. Fig. 79). Man stellt sie wohl dadurch her, dass man die Seitenwand der Ansiedescherben theilweise wegschneidet oder eine Bleitute (Taf. VI. Fig. 81) in der Weise zertheilt, dass man sie auf einen Ambos legt und auf den oberen dünneren Theil behutsam mit der schmalen Bahn des Hammers klopft, bis die Tute einen Längsriss erhält. Dann wird so lange auch auf den unteren dickeren Theil geklopft, bis sich der Bauch der Tute in zwei Theile theilt. Jeder dieser Hälften giebt man mit einer Kneipzange eine passende Form (Taf. VI. Fig. 80).

Gaarscherben.

Probirtuten.

§. 38. Schmelztiegel mit Fuss (Probirtuten). Unter Tuten, Tutten, versteht man mit einem Fusse versehene bauchige oder cylindrische Gefässe von verschiedenem Grade der Feuerbeständigkeit, erstere meist bei sich aufblähendem Inhalte oder dann angewandt, wenn der Luftzutritt zum Schmelzgut (beim reducirenden Schmelzen) vermieden werden muss. Der Fuss gestattet gleich ein sicheres und richtiges Einstellen in Wind- und Gebläseöfen (S. 58, 65), ohne einen Untersatz nöthig zu machen. Es gehören hierher besonders:

Blei- und Kupfertuten.

1) Blei- und Kupfertuten (Taf. VI. Fig. 81—83), deren abgeschlagener Fuss gleich als Deckel benutzt wird, wonach sich die Weite der Mündung richten muss. Zur bessern Ansammlung des Probekornes erhält bei dünneren, innen recht glatten Wänden und dickerem Boden letzterer wohl eine kleine Vertiefung (Spur am Bleischerben von Arany-Idka, Fig. 82). Die schlanke Freiberger Form (Fig. 81, 82) lässt das Einsetzen einer grösseren Anzahl Proben zu, als die Gestalt der hessischen Kupfertuten (Fig. 83). Bei Schmelzungen haben diese Tuten besonders von den alkalischen Flüssen zu leiden.

Eisentuten.

2) Eisen- oder Kelchtuten (Taf. VI. Fig. 84, 85) von grösserer Feuerbeständigkeit, als die vorigen. Sie werden gewöhnlich in der Weise mit einem etwa 12 Mm. dicken Kohlenfutter *a* (Fig. 84) versehen, dass man feingesiebtes Holzkohlenpulver entweder nur wenig mit Wasser oder Thonwasser, Syrup, Gummiarabicum oder Stärkelösung schwach anfeuchtet, die sich eben ballende, beim Drücken in der Hand keine Feuchtigkeit hinterlassende Masse mit den Fingern fest in den Tiegel eindrückt und mittelst eines konischen Mönches von hartem Holze (Taf. VI. Fig. 87) — je nach der Menge des anzuwendenden Probirgutes von verschiedener Grösse — bei drehender Bewegung in der Mitte der Masse eine entsprechende Vertiefung hervorbringt, worauf man den mit Klebmitteln versehenen Tiegel gut austrocknen lässt. Auch trocknet man wohl die Masse vor dem Ausbohren in dem Tiegel, verrichtet dieses dann mit einem vierkantigen bronzenen Bohrer und glättet mit einem Dorn nach.

Percy reibt 4 Gwthle. Holzkohlenpulver mit 1 Thl. Syrup und etwas Wasser in einem Mörser innig zusammen, schlägt mit der Masse den Tiegel aus, trocknet und erhitzt den mit Deckel versehenen Tiegel unter der Muffel so lange zur Rothgluth, bis sich keine Flamme am Deckel mehr zeigt. Das Futter ist dann sehr fest geworden.

RIVOT stampft für 20 Gramm Erz bestimmte 0,12 — 0,15 M. hohe Tuten nach und nach mittelst eines Holzpflockes mit befeuchtetem Holzkohlenpulver voll, indem die vorhergehende Lage immer wieder rauh gemacht wird, schneidet mit einem dolchartigen Instrument eine Vertiefung aus, sodass das Futter oben noch 0,01 M. und unten 0,025 M. dick bleibt, polirt die Wände der Höhlung mit einem gläsernen Pistill und verwendet die Tiegel in diesem Zustande, ohne sie zu trocknen. Lässt man sie länger, als einen Tag stehen, so werden sie zu trocken, das Futter zerfällt leicht und man muss sie dann wieder anfeuchten und abermals poliren.

Bei der meist hohen Temperatur, welcher die Tiegel ausgesetzt werden müssen, schützt das Kohlenfutter die Wände vor dem Wegfressen, so dass man schlackengebende Bestandtheile ohne Zutritt der Tiegelmasse schmelzen und genau wägen kann, (indirecte Zinkprobe, Eisenhohofen-Beschickungsproben), erhält im Tiegel eine reducirende Atmosphäre von Kohlenoxydgas, macht den Tiegel im Feuer noch stehen, wenn die Thonwände schon erweicht sind, und gestattet ein Ausschaben und Ausziehen von Eisenkörnern mit dem Magnet.

Von hessischen Eisentuten verwendet man hauptsächlich zwei verschieden grosse Sorten (Taf. VI. Fig. 84, 85).

Schmelztiegel ohne Fuss.

§. 39. Schmelztiegel ohne Fuss. Bei geringen Dimensionen zuweilen billiger als die Tuten, werden sie entweder auf einer Unterlage (Käse) oder auch ohne dieselbe in den Schmelzofen (z. B. in einen Muffelofen) eingesetzt und sind von dem verschiedensten Grade der Feuerbeständigkeit. Enthalten sie als Cement Graphit, so nennt man sie G r a p h i t t i e g e l.

Thontiegel.

1) T h o n t i e g e l o h n e G r a p h i t z u s a t z. Hierher gehören z. B.

a) die O b e r h a r z e r B l e i e r z s c h m e l z t i e g e l oder B l e i s c h e r b e n (Taf. VI. Fig. 93) in drei Grössen, aus nicht sehr feuerbeständigem Goslar'schen Thon bei Sandzusatz (S. 80) mittelst Mönchs und Nonne (Taf. VI. Fig. 94, 95) geschlagen. *a* messingene oder bronzene Nonne, auf einem losen Boden *b* aus gleichem Material mit einer Oeffnung in der Mitte. *c* hölzerner Mönch mit Leitstift *d*. Die Nonne *a* wird dadurch festgestellt, dass deren 4 Zapfen *f* durch die entsprechenden Oeffnungen *g* eines auf einem Holzblocke aufgeschrobenen Messingringes *h* niedergesenkt und dann nach Art eines Bajonetverschlusses seitlich untergeschoben werden. Die geölte Nonne wird mit einem Thonklumpen gefüllt, der geölte Mönch unter langsamem Drehen darin niedergetrieben, dann der Mönch vorsichtig herausgezogen, das durch den Leitstift erzeugte Loch im Boden mit etwas Thon gefüllt und noch-

mals ein Mönch ohne Leitstift (Taf. VI. Fig. 96) eingedrückt, wobei der überflüssige Thon durch einen Ausschnitt in dessen Kranz hervorquillt. Hieraus werden die Tiegel vorsichtig getrocknet und gebrannt.

b) Thontiegel zu Goldproben)Taf. VI. Fig. 88), sehr glatt.

c) Eisensteinsschmelztiegel mit Kohle ausgefüttert (S. 82), z. B. für den SEFSTRÖM'schen Ofen bestimmte Tiegel von kleineren (Taf. VI. Fig. 86) und grösseren Dimensionen. *a* Thontiegel. *b* Kohlenfutter. *c* Deckel. Man fertigt in England solche Tiegel aus 2 Vol. ungebranntem und 1 Vol. gebranntem guten feuerfesten Thon an und füttert sie mit einer Composition aus Holzkohle und Syrup (S. 82) aus.

d) Hessische Schmelztiegel[1]) in verschiedenen Grössen, am Fusse meist rund, oben behuf bequemeren Ausgiessens dreieckig, aber auch wohl oben rund, aus gleichen Theilen Grossalmeröder Thon (S. 77) und ziemlich grobem Quarzsand zusammengesetzt. Dieselben widerstehen dem Temperaturwechsel ausgezeichnet, werden aber von basischen Substanzen stark angegriffen.

In Probirlaboratorien verwendet man dieselben unter Andern beim Probiren von Gold- und Silberkrätzen (§. 115) mittelst Bleiglätte in zwei Grössen, als Viertel-Schoppentiegel für 25 Gramm Krätze, oben rund von 7,5 Cm. äusserem Durchmesser und 11 Cm. Höhe, und kleine Fünfter für 20 Gramm Krätze, oben dreieckig bei 5,5 Cm. Weite und 10 Cm. Höhe.

Nach BERTHIER enthielt ein hessischer Tiegel: 70,9 $\dddot{Si}$, 24,8 $\bar{\bar{Al}}$ und 3,8 $\ddot{\bar{Fe}}$.

e) Englische Tiegel[2]), wohin hauptsächlich gehören:

α) Cornische Kupferprobentiegel (Taf. VI. Fig. 90) in 2 ineinander passenden Grössen von JULEFF in Redruth und MITCHELL in Truro[3]) aus 1 Gewthl. Thon von Teignmouth, 1 desgl. von Pool (S. 77) und 2 Gewthln. Sand von St. Agnes' Beacon in Cornwall angefertigt, erweichen in der Weissglühhitze und werden von schmelzendem Bleioxyd stark angegriffen, vertragen aber raschen Temperaturwechsel. Nach DICK enthielt

1) ERDM., J. f. pr. Chem. IV, 493. DINGL. B. 164. S. 116.

2) PERCY-KNAPP, Metallurgie. I, 227.

3) B. u. h. Ztg. 1859. S. 77; 1862. S. 116. PERCY-KNAPP, Metallurgie. I, 227.

ein Tiegel von JULEFF: 72,39 $\dddot{Si}$, 25,32 $\dddot{Al}$, 1,07 $\dddot{Fe}$, 0,38 $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$ Spr., 1,14 $\dot{K}$.

β) Londoner Tiegel (von RUEL, HIGH HOLBORN), dem schmelzenden Bleioxyd ausgezeichnet widerstehend, weniger dem Temperaturwechsel.

γ) Tiegel aus der Patent Plumbago Crucible Compagnie, Battersea Works (White fluxing pots) werden wenig von Flussmitteln angegriffen, vertragen aber den Temperaturwechsel schlecht. Sie haben 6—21 Cm. Höhe.

δ) Stourbridge Tiegel (von KING in Birmingham, Lichfield Str.) in 25 verschiedenen Grössen, 10—140 Pfd. Metall haltend.

d) Französische Tiegel, aus belgischem Thon und Chamotte hergestellt von BEAUFAY, feuerfest, dem Temperaturwechsel und der Glätte gut widerstehend, während die Tiegel von DEYEUX von Flüssen stärker angegriffen werden. BERTHIER fand in den Tiegelmassen:

	BEAUFAY.	DEYEUX.
Kieselerde	64,6	72,3
Thonerde	34,4	19,5 .
Eisenoxyd	1,0	3,9
Wasser	—	1,8.

Graphittiegel.

2) Graphittiegel, Thontiegel, welche als Cement einen Zusatz von Graphit erhalten, wodurch sie feuerbeständiger und glatter, namentlich aber befähigt werden, die grössten und schroffsten Temperaturwechel zu ertragen. Bekannte Muster sind:

a) Passauer oder Ypser Tiegel[1]) (von KAUFMANN oder KAPELLER und Söhne in Hafnerzell), aus einer Composition von Hafnerzeller Graphit (mit 50 — 65% erdigem Rückstand) Ceylongraphit und $^1/_2$—$^1/_3$ Passauer Thon (S. 77). Je nach der Feuerbeständigkeit der variirenden erdigen Bestandtheile des Graphits besitzen die Tiegel einen verschiedenen Grad der Feuerbeständigkeit; die minderen Sorten halten nur 8—10 Güsse aus, ertrugen dagegen früher bei noch billigerem besseren Graphit bis 30 Güsse. Seit dem Zusatz von Ceylongraphit ist die Qualität besser geworden.

b) Achenrainer Schmelztiegel[2]), welche ausser den

1) Polyt. Centr. 1854. S. 1444. PERCY-KNAPP, Met. I, 230. Oestr. Ztschr. 1866. Nr. 51.

2) DINGL. Bd. 156. S. 113.

angeführten Ingredienzien noch einen Zusatz von gepochten Schmelztiegelscherben erhalten, ertragen 20—25 Güsse.

c) Graphittiegel der Patent Plumbago Crucible Compagnie[1]) in London sind von sehr guter Qualität. Zu den cornischen Zinnerzproben werden gute Graphittiegel (Taf. VI. Fig. 89) von JULEFF in Redruth angefertigt.

Eigenschaften.

§. 40. Retorten und Röhren. Müssen bei Destillationen (S. 66) oder Sublimationen (S. 66) derartige Gefässe für wässrige Flüssigkeiten oder Gase undurchdringlich sein, so brennt man sie entweder bei einem weniger feuerbeständigen Thon so stark, dass sie fritten (Kolben und Retorten von Waldenburg in Sachsen), wo sie dann aber leichter springen, oder man versieht dieselben äusserlich mit einer Glasur von 1 Thl. Borax und 9 Theilen Lehm oder 2 Thln. Glas. Man trägt die mit Wasser zu einem steifen Brei angerührte Masse mittelst einer Bürste auf, lässt trocknen und schmilzt die Glasur in starker Glühhitze auf.

Zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit und Verhütung des Reissens beschlägt man die Retorten mit einer Composition von Thon, Quarzsand oder Chamotte und kurzzerschnittenen Adhärenzmitteln (Kuhhaaren, Stroh, Schebe etc.) und lässt trocknen.

Herstellung.

Der Bauch der Retorten wird auf der Töpferscheibe gedreht und der besonders geformte Hals an diesen angesetzt. Röhren aus hessischem Thon wendet man z. B. in der Länge von 60 Cm. bei 42 Mm. äusserem und 22 Mm. innerem Durchmesser an. Müssen derartige Gefässe vollständig undurchdringlich sein, so nimmt man dieselben unter Umständen von Porzellan oder Glas.

Anfertigung.

§. 41. Muffeln. Diese bestehen aus dem eigentlichen Muffelgewölbe und dem Muffelblatt (S. 41), müssen den Temperaturwechsel gut vertragen und möglichst feuerbeständig sein. Man stellt ersteres auf die Weise her, dass man aus einem Thonballen ein Blatt ausschneidet, dieses über ein der Muffel in Form und Grösse gleichendes, etwas mit Fett bestrichenes Holzmodell (Stock) legt, an die Rückwand des Modells ein zweites Thonblatt drückt und beide an den Berührungspuncten gut verbindet. Nach einigen Minuten schneidet man an den Seitenwänden und an der Rückwand die Zugöffnungen aus, nimmt die Muffel vom Modell ab und brennt sie nach gehörigem Trocknen. Die Muffelblätter werden in hölzernen Rahmen gestrichen. Bei Feststellung der

1) Polyt. Centralbl. 1864. S 1317.

Dimensionen der Muffeltheile muss auf deren Schwinden im Feuer gerechnet werden. Von den Dimensionen der Muffeln war bei den Muffelöfen (S. 41) die Rede.

B. Probirgefässe aus Kalk, Thonerde oder Kohle.

§. 42. Allgemeines. Zur Behandlung von Substanzen in den allerhöchsten Temperaturen, in welchen feuerfeste Thongefässe nicht mehr aushalten, wendet man Gefässe aus den bezeichneten Substanzen an.

Anwendung solcher Gefässe.

1) Kalktiegel. Aus einem Stücke gut gebrannten, etwas hydraulischen Kalks schneidet man ein Prisma von 7—10 Cm. Länge und Breite und 12—15 Cm. Höhe, rundet die Kanten ab und bohrt eine behufige Vertiefung von 2—3 Cm. Weite bei 3—3,6 Cm. Wandstärke und 5—7 Cm. Bodendicke aus. Solche Gefässe wendet DEVILLE zum Platinschmelzen (§. 138) in seinem Gebläseofen (S. 64) an.

Kalktiegel.

2) Thonerdetiegel. Ein Gemenge aus gleichen Theilen Thonerde und Marmor wird bei sehr hoher Temperatur geglüht, 1 Theil davon mit 1 Thl. geglühter Thonerde und 1 Thl. gelatinöser, durch Ammoniak aus Alaunlösung gefällter Thonerde vermengt und daraus Tiegel geformt. Einmal gebrannt, vertragen solche Tiegel nach DEVILLE jeden Temperaturwechsel und die Berührung mit jedem Stoffe.

Thonerdetiegel.

3) Kohlentiegel, Kohlen- und Kokscapellen. Man verwendet derartige Gefässe

Kohlentiegel. Anwendung.

a) als sehr feuerfest (Kohlentiegel) und stellt sie dann in Gestalt etwa 10 Cm. hoher Cylinder aus Gasretortenkoks auf der Drehbank her. Man setzt sie beim Gebrauch in einen feuerfesten Thontiegel, füllt den Zwischenraum mit scharf ausgeglühtem Thonerdepulver aus, setzt darauf einen Deckel aus Koks und darüber einen Thondeckel. Auch wenn die Thonumhüllung wegschmilzt, so wird der Kokstiegel doch durch die Thonerde geschützt.

b) als die reducirende Wirkung befördernd (Kohlen- und Kokscapellen). Man schneidet entweder aus einem dichten Stück Holzkohle ein etwa 2,5 Cm. hohes und 4 Cm. starkes Prisma und höhlt in diesem ein halbkugelförmiges Loch von etwa 1,2 Cm. Tiefe aus (Kohlencapellen), oder zerreibt möglichst aschenarme Koks zu feinem Pulver, siebt und trägt das Siebfeine so lange unter stetem Rühren in flüssiggemachtes

Schwarzpech, bis eine steife und davon gesättigte Masse entsteht. Diese zerreibt man nach dem Kaltwerden, mengt noch Kokspulver (im Ganzen auf 1 Thl. Pech etwa 4 Thle. Koks) darunter, lässt das Gemenge noch mehrere Mal durch ein Haarsieb laufen, bringt das Siebfeine abermals zum Erweichen und schlägt aus der Masse in einer vorher erwärmten Capellenform (Taf. VI. Fig. 97) aus Messing oder Eisen Capellen (Taf. VI. Fig. 98) von etwa 2,5 Cm. Höhe, 3,7 Cm. oberem und 3 Cm. unterem Durchmesser. Die Capellen werden in einem bedeckten Thontiegel allmälig so stark erhitzt, dass das Pech verkohlt, und wenn keine brennenden Gase sich mehr entwickeln, der bedeckte Tiegel erkalten gelassen. Die Kokscapellen müssen klingen und blasenfrei sein. Solche Capellen, bei der Kobalt- und Nickelprobe früher zum Desarseniciren der Kobalt- und Nickelkönige benutzt, werden jetzt nur selten angewandt, indem man diese Könige einfacher zwischen Kohlenstaub in einem kleinen Thontiegel ausglüht.

Die mit Kohle ausgefütterten Eisentuten (S. 82) gehören auch hierher.

C. Probirgefässe aus Eisen.

Anwendung.

§. 43. Allgemeines. Aus Gusseisen oder Schmiedeeisen gefertigte Gefässe kommen nur in einzelnen besonderen Fällen zur Anwendung, unter Anderem:

Eisentiegel.

1) als Schmelzgefässe bei Bleiproben in Gestalt

a) von flachen schmiedeeisernen Schalen, welche mit sehr reinem Bleiglanz gefüllt und mit einer Eisenplatte bedeckt, in einer Schmiedeesse erhitzt werden (England);

b) von schmiedeeisernen Tiegeln (Taf. VI. Fig. 91, 92) mit oder ohne Ausguss, von 8—12 Cm. Höhe, 5—8 Cm. Weite und 10—12 Mm. Wandstärke. Eine Platte von der eben angegebenen Dicke wird zusammengebogen, die aneinandergepassten Ränder gut zusammen geschweisst und ein 2—3 Cm. dicker Boden ebenfalls sorgfältig eingeschweisst. Dann erhält der Tiegel über einem Dorn mittelst leichter Hammerschläge seine richtige Gestalt. Zuweilen giebt man dem Tiegel einen zugespitzten Fuss, damit er im Ofen zwischen Koksstücken fester steht.

Durch theilweises Ausbohren eines abgestumpften Kegels von Schmiedeeisen lässt sich auch ein solcher Tiegel anfertigen.

Die Tiegel halten bis 20 Schmelzungen und mehr aus und

man reinigt sie innen von Rost durch vorheriges Einschmelzen eines Gemenges von Soda und Borax.

Die schmiedeeisernen Tiegel werden zuweilen durch billigere gusseiserne von gleicher Grösse ersetzt.

Röhren. 2) als Röhren und Retorten, z. B. bei Quecksilberproben.

Muffeln. 3) als gusseiserne Muffeln (S. 44).

D. Probirgefässe aus Knochenmehl, Aescher etc. (Capellen).

Zweck der Capellen. **§. 44. Allgemeines.** Hierher gehören die Capellen (von coupes, flache Schalen), kleine Gefässe mit mehr oder weniger halbkugelförmiger Austiefung, in welchen man oxydirende Schmelzungen (Abtreiben von Gold- und Silberlegirungen mit Blei, Gaarmachen) vornimmt, wobei die gebildeten Oxyde von der porösen Capellenmasse aufgesogen werden müssen, ohne sich chemisch damit zu verbinden. Aus diesem Grunde kommen Thongefässe nur selten in Anwendung.

Eigenschaften guter Capellen. Gute Capellen besitzen bei weisser Farbe neben hinreichender Festigkeit die erforderliche Porosität (sie dürfen in der Zange nicht zerbröckeln, müssen sich aber mit den Fingern zerdrücken lassen), verändern sich in angehender Weissglühhitze nicht merklich, werden nicht rissig, entwickeln keine Gase und gehen mit den darin erzeugten Metalloxyden keine chemische Verbindungen ein. Alle Capellen saugen neben den Metalloxyden auch mehr oder weniger Silber und Gold ein (Metallverlust durch Capellenzug) und zwar um so mehr, je poröser die Capellen sind.[1]) Aber auch zu dichte Capellen sind unvortheilhaft, sie reissen leichter, wegen längerer Dauer des bei höherer Temperatur durchzuführenden Abtreibens wird die Silberverflüchtigung grösser und es bildet sich Bleiglas in der Spur. Eine zu grosse Porosität schadet indess mehr, als eine zu grosse Dichtigkeit.

Material zu Capellen. Als Materialien für die Capellen haben sich brauchbar erwiesen:

1) Knochenmehl (Beinasche, Knochenasche). Knochen, am besten Schafs- und Pferdeknochen, werden in einem Flammofen, Stubenofen, unter der Muffel etc. völlig weiss gebrannt, nachdem sie vorher zur Ausziehung der leimgebenden Bestandtheile mehrmals mit Wasser ausgekocht worden. Zeigen die Knochen nach dem ersten Brennen noch dunkle Partien, so

1) Klasek, in Oestr. Zeitschr. 1857. S. 379.

zerschlägt man sie und wiederholt das Brennen nochmals, ohne aber eine bis zum Fritten derselben gehende Hitze zu geben.

Die weissen Knochen werden in einem Mörser, unter Pochstempeln etc. zerkleint, durch ein Haarsieb (S. 17) geschlagen und das Siebfeine (**Knochenmehl, Beinasche**), im Korne am besten grobem Weizenmehl gleich, entweder gleich als Hauptmaterial zu Capellen verwandt oder (z. B. für Münzcapellen) vorher nochmals zur Abscheidung löslicher Bestandtheile (kohlensaures, schwefelsaures, salzsaures und phosphorsaures Natron) einige Mal mit kochendem Flusswasser in einer Bütte umgerührt, klären gelassen, das klare, mit salpetersaurem Silberoxyd keine Reaction mehr gebende Wasser durch einen Hahn abgelassen, der Rückstand getrocknet und abermals gesiebt.

Als Decke für das grobe Knochenmehl bedarf man noch eines feineren Präparates, der **Kläre**, welche dadurch erhalten wird, dass man ersteres in einer Bütte mit Wasser aufrührt, wobei etwa noch vorhandene Fetttheile (Mark) oben aufgehen und so lange abgeschäumt werden, bis sie sich nicht wieder zeigen, dann nochmals tüchtig umrührt, etwa 5 Min. ruhig stehen lässt, nach dem Absetzen des Gröberen die Trübe durch ein feines Haarsieb oder Leinwand in ein Fass schlägt und sich hier einige Tage setzen lässt. Hierauf zieht man das klare Wasser durch Zapflöcher nach und nach ab, lässt die Kläre im Fasse eintrocknen und macht sie bei Stubenofenwärme völlig trocken.

Zusammensetzung des Knochenmehls.

Das Knochenmehl besteht im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk und einigen Procenten kohlensaurer Kalkerde und wohl Aetzkalk. BERZELIUS fand in gebrannten Ochsenknochen auf 57 Kalkphosphat 3,8 Kalkcarbonat, BARROS in Schafsknochen resp. 80,0 und 19,3 %. Nach HEINTZ[1]) haben rohe Knochen folgende Zusammensetzung:

	Ochsenkn.	Schafskn.
$\dot{C}a^3 \ddot{\ddot{P}}$ . . .	58,30	62,70
$\dot{C}a\ddot{C}$ . . .	7,07	7,00
$\dot{M}g^3 \ddot{\ddot{P}}$ . . .	2,09	1,59
$\dot{C}a$	1,96	2,17
Organ. . . .	30,58	26,54

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 48. S. 24.

Auf 100 Thle. der feuerfesten Bestandtheile berechnet:

$\dot{C}a^3\,\ddot{\bar{P}}$ . . .	83,07	84,39
$\dot{C}a\,\ddot{C}$ . . .	10,07	9,42
$\dot{C}a\,Fl$ . . .	3,88	4,05
$\dot{M}g^3\,\ddot{\bar{P}}$ . . .	2,98	2,15.

Da Buchenholzasche und auch Aescher die Wärme weniger leiten, als Beinasche, so versetzt man letztere wohl mit diesen Substanzen, wo dann die aus der Composition geschlagenen Capellen weit mehr Hitze in sich aufnehmen, weit leichter an einem kälteren Puncte des Ofens ihren Inhalt im Treiben erhalten und meist einen höhern Gehalt liefern. Man setzt deshalb wohl Capellen für Silberfeinproben aus gleichen Theilen Buchen- und Beinasche, solche für Goldproben aus 2 Thln. Buchen- und 1 Thl. Beinasche zusammen.

Zuweilen fügt man der Beinasche Kalkmergel oder Aetzkalk, seltener Thon, Schwerspath u. dergl. zu. Bei zu viel Mergel und Thon werden die Capellen leicht zu dicht und rissig, bei zu viel Kalk zu porös.

Holzasche.

2) Ausgelaugte Holzasche. Dieselbe wird gesiebt, vollständig ausgelaugt, auch wohl geschlämmt, bei einem Rückhalt an kohligen Bestandtheilen zu Batzen geformt und diese bei Luftzutritt hinreichend geglüht. Wegen ihres grösseren Gehaltes an unlöslichen phosphorsauren Salzen zieht man die Buchenasche anderen Aschensorten vor. Die Holzasche hält, wie bemerkt, wegen ihrer geringeren Wärmeleitung die Hitze mehr zusammen, als Knochenasche, und erfrieren die Proben deshalb weniger leicht, als auf letzterer.

Die Zusammensetzung verschiedener Holzaschen ergiebt sich aus §. 214.

Aescher.

3) Aescher, Seifensiederasche, der Rückstand von der Seifenbereitung, aus Aetzkalk, Kalk- und Talkerde gebunden an Kohlensäure, Phosphorsäure und Kieselsäure im Wesentlichen bestehend, aber je nach den verschiedenen Bezugsquellen von verschiedener Zusammensetzung und deshalb dem Knochenmehl nachstehend. Noch lösliche Bestandtheile müssen ausgelaugt und eingemengte kohlige Theile durch Ausglühen zuvor entfernt werden, weshalb man sich auch wohl des bereits im Treibherde benutzten, von Bleioxyd nicht durchdrungen gewesenen, am besten aus Buchenasche bereiteten Materials bedient, welches frei von Kohle zu sein pflegt. Man wendet auch wohl Gemenge

von Aescher und ausgelaugter Holzasche wegen der geringeren Wärmeleitungsfähigkeit an.

Eine Seifensiederasche von Heilbronn enthielt nach HERTH [1]):

In Salzsäure löslich:

Kali	0,188
Natron	0,279
Schwefelsäure	0,456
Phosphorsäure	1,144
Eisenoxyd	2,186
Thonerde	3,075
Kalk	29,511
Magnesia	5,656
Kohlensäure	22,666
Kohle	4,570
	69,731.

In Wasser löslich;

Kali	0,056
Natron	0,648
Chlornatrium	0,151
Kohlens. Erden	0,724
Kiesels. u. organ. Subst.	0,359
	1,938.

In Salzsäure unlöslich . . . . 29,003.

Thon.

4) Thon. HAMBLY [2]) setzt Münzcapellen aus dem feuerbeständigen Thon von Glascote und 20 % feinem Sand zusammen; ersterer enthält

Kieselsäure	50,68
Thonerde	32,59
Eisenoxydul	3,17
Manganoxydul	Spr.
Kalkerde	0,36
Magnesia	0,44
Kali	2,32
Wasser	9,69

Die Capellen sollen hart, glatt und dicht sein und der Zerstörung durch Bleiglätte gut widerstehen.

Anfertigung der Capellen.

Die Capellen werden in einer Form entweder mit der Hand geschlagen oder mittelst einer Maschine gepresst. In ersterem Falle wird die Capellenmasse mit soviel Wasser in einem Holz-

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 63. S. 51.
2) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 68. S. 122.

troge innig und gleichmässig angemengt, dass sie sich ballen lässt, ohne Feuchtigkeit in der Hand zurückzulassen. Man setzt zunächst die stählerne oder messingne Nonne *b* (Taf. VI. Fig. 97) auf die Hirnseite eines mit trockner Capellenmasse bestreuten Holzklotzes mit ebener Oberfläche, drückt erstere mit dem Daumen voll Capellenmaterial, schabt das Ueberstehende mit einem dünnen Messer über der Nonne glatt weg, streicht mit einem Messer eine dünne Lage trockne Kläre über, hält den metallenen Mönch *a* mit Vorsprung (Taf. VI. Fig. 97) senkrecht auf die Mitte der Masse, giebt mit einem hölzernen Schlägel einige kräftige Schläge darauf, zieht mit einer schwach drehenden Bewegung den Mönch heraus, dreht die Nonne auf dem Holzklotz mehrmals hin und her und drückt mit den Fingern oder mit dem Ballen der Hand die Capelle lose aus derselben heraus. Beim Herausnehmen des Mönchs darf sich von der als Filter wirkenden Kläre nichts abblättern; dies geschieht leichter bei Mergel und Thon, als bei Knochen- und Holzasche. Bei zu dicker Klärelage hebt sich dieselbe demnächst mit dem Silberkorne und dieses erscheint mit Asche überzogen. Damit grössere Capellen beim Ausheben aus der Nonne nicht zerbröckeln, so geschieht das Empordrücken wohl auf einem beweglichen messingenen Bodenstück.

Zur Erzielung gleichmässiger Capellen auf die angegebene Weise bedarfs längerer Uebung. Auf deren Dichtigkeit ist ausser dem Korn des Materials (S. 90) von wesentlichem Einfluss der Grad seiner Feuchtigkeit, die Anzahl und Stärke der Schläge, sowie die Stärke des Fingerdruckes beim Füllen der Nonne.

Anfertigung der Capellen mittelst Presse.

Man erzielt gleichförmigere Resultate, wenn man das Eintreiben des Mönches in die Nonne statt durch Hammerschläge durch eine Pressvorrichtung (Capellenpresse) geschehen lässt. Eine solche hat im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal nachstehende Einrichtung (Taf. VI. Fig. 99--102):

a gusseisernes Gerüst, in einem Stück gegossen. *b* Backen, an das Gerüst angeschroben, zwischen denen sich mittelst Schraube *c* und Hebelarms *d* mit Gegengewicht der Stempel *e* vertical auf und nieder bewegt. Das Ende des Stempels *e* dreht sich bei *f* unter der aufgeschrobenen Platte *g*. *h* messingner Mönch, in den Stempel *e* eingesteckt und mit etwas Kreide gedichtet. *i* messingne Nonne, welche in den Ausschnitt der am Gerüst *a* angegossenen Erhöhung *k* eingeschoben wird, nachdem sie auf dem Brette *l* mit Capellenmasse gefüllt. Durch kräftiges

Anziehen des Hebelarmes wird der Mönch *h* in die Capellenmasse eingedrückt, dann wieder gehoben, die Nonne vorgezogen und die Capelle durch Aufdrücken der ersteren auf das Brett *l* ausgehoben. Die ganze Vorrichtung ist auf einem gut befestigten Holzklotz *m* aufgeschoben, vor welchem der Arbeiter sitzt.

Trocknen der Capellen.

Die Capellen werden auf Brettern pyramidal aufgestellt und zum langsamen Trocknen mehrere Monate lang in der Nähe des Stubenofens getrocknet. Vor dem demnächstigen Gebrauche werden sie im Muffelofen erst stark ausgeglüht (abgeäthmet). Erhalten sie dabei Risse, so kann dies herrühren von noch anwesender Feuchtigkeit oder zu grosser Dichtigkeit, auch wohl von einem Rückhalt an organischen Stoffen, wenn die Knochen etc. schlecht gebrannt worden. Abgeäthmete und wieder kalt gewordene Capellen eignen sich wegen ihrer Lockerheit nicht weiter zum Gebrauche.

Grösse der Capellen.

Zur Beschleunigung des Abtreibens durch unbehinderteren Luftzutritt giebt man den Capellen mehr Weite, als Höhe. Erstere richtet sich nach der Menge der aufzunehmenden Legirung und man nimmt dabei die Erfahrung zum Anhalten, dass gute Capellen wenigstens ein ihnen gleiches Gewicht Blei, in Glätte verwandelt, aufnehmen können. Sollte eine zu kleine Capelle ohne zuvor stattgehabten Metallblick mit Glätte bereits gesättigt sein, so kann man dieselbe auf den Boden einer andern umgekippten Capelle stellen, welche letztere dann die folgende Glätte noch einsaugt. Zu flache Capellen geben grössere Silberverluste wegen stärkerer Einwirkung der Zugluft.

Beispiele.

Folgende Beispiele ergeben die Dimensionen von Capellen für verschiedene Zwecke:

Oberharzer grosse Erzcapellen[1]) für mit 6—8 Probircentnern à 5 Gramm Kornblei angesottene Proben: äusserer Dchm. oben 37, unten 31, lichte Weite 27, ganze Höhe 19, Vertiefung 12 Mm.; kleine Erzcapellen für Bleikönige von 1 Ctr. Erz von der Potaschenprobe (3—4 Grm. schwer): äuss. Dchm. oben 22, unten 19, lichte Weite 15, ganze Höhe 12, Vertiefung 7 Mm.; Münzcapellen: äuss. Dchm. oben 26, unten 22, lichte

1) Auf den Oberharzer Hütten erfolgen aus 1 Zollctr. Knochen, welcher an Kaufgeld ½—1 Thlr., zu brennen 1,3 Ngr. und zu pochen 2,7 Ngr. kostet, an 1600 grosse Erzcapellen; man schlägt in 1 Stunde etwa 100 kleine und 50 grosse Erzcapellen und werden pro 100 Stück zu schlagen resp. 1,9 und 2½ Ngr. bezahlt.

Weite 21, ganze Höhe 14, Vertiefung 8 Mm. Sämmtliche Capellen bestehen aus Knochenmehl.

Freiberger Erzcapellen — aus 3 Vol. Aescher, 1 Vol. schon gebrauchter Capellenmasse, $^1/_2$ Vol. Kalk und $^1/_{10}$ Vol. Knochenmehl oder 3 Vol. Aescher und 1 Knochenmehl — bei Anwendung von 8—25 Probircentnern à 3,75 Grm. Kornblei zum Ansieden: äuss. Dchm. oben 35, lichter Dchm. 24—25, ganze Höhe 18, Vertiefung 10—12 Mm.; Feincapellen, aus 2 Vol. Knochenmehl und 3 Vol. Aescher: äuss. Dchm. oben 26, unten 18, lichter Dchm. 18, ganze Höhe 14 Mm.; Werkbleicapellen: äuss. Dchm. oben 49, unten 39, lichte Weite 37, ganze Höhe 23, Vertiefung 17 Mm.; Amalgamirsilbercapellen, früher zum Abtreiben des kupferhaltigen Amalgamirsilbers mit viel Blei angewandt: äuss. Dchm. oben 28, unten 26, lichte Weite 22, Vertiefung 6, ganze Höhe 12—14 Mm.

Arany-Idka, Capellen aus Knochenmehl allein oder mit $^1/_3$ Holzasche auf $^1/_2$ Ctr. à 10 Gramm: äuss. Dchm. oben 39, unten 29, lichte Weite 29, ganze Höhe 21, Vertiefung 11 Mm.

Przibram: Capellen aus 2 Vol. Knochenasche und 1 Vol. Aescher mit ganz dünnem Lehmwasser angemacht, wiegen für Silbererzproben bei 5 Grm. Einwage im abgeäthmeten Zustande etwa 18 Grm. und nehmen bis 20 Gramm Werkblei auf.

---

2. Kapitel.

Probirgefässe für nasse Proben.

§. 45. Allgemeines. Bei Ausführung

Gefässe für nasse Proben[1]) überhaupt.

1) gewichtsanalytischer, volumetrischer und colorimerischer Proben bedarf man:

a) Gefässe und Utensilien von Glas, als: Digerirgläser oder Kolben (Taf. VI. Fig. 104), Bechergläser (Taf. VI. Fig. 106, d), Trichter, Uhrgläser, Spritzflasche (Taf. VI. Fig. 105), *a* Kolben mit Wasser, welches beim Einblasen von Luft durch *b* durch die mit Kautschukschlauch *c* versehene Röhre *d* ausgetrieben wird und bei *e* in dünnem Strahl ausströmt, *f* Kautschukröhren, um die Spitze *e* nach allen Seiten

1) Sämmtliche Glas- und Porzellangeräthe sind u. a. zu beziehen von W. J. Rohrbeck, Firma J. F. Luhme & Comp. Berlin, Kurstrasse Nr. 51. Apparate für grössere Laboratorien siehe: Fresenius, qual. chem. Analyse. 1862. S. 47.

hin richten zu können), Rührstäbe, Retorten, Vorlagen, Röhren, Schwefelwasserstoffapparat (Taf. VI. Fig. 106. *a* Flasche zur Aufnahme von Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure, welche letztere durch das Trichterrohr *b* eingegossen wird, *c* Waschgefäss mit Wasser, *d* Fällungsgefäss) etc. Kolben mit Kautschukventil (Taf. VI. Fig. 103) kommen zur Anwendung, wenn der Luftzutritt beim Lösen abgeschlossen werden muss. *a* dünner Streifen von vulkanisirtem Kautschuk, mittelst zweier Nadeln auf dem Kork *b* befestigt, auch wohl direct über einer Oeffnung im Korke *c*. Meist genügt es, den Kork *b* ganz wegzulassen und den Kork *c* mit einer nicht zu engen etwa 25 Cm. langen Glasröhre zu versehen. — Digerirkölbchen für Gold (Goldprobenkölbchen Taf. VI. Fig. 108) müssen sehr gut gekühlt sein.

b) Gefässe von Porzellan als: Tiegel und Abdampfschalen.

Gefässe für colorimetr. Proben.

2) Gefässe bei colorimetrischen Proben, hauptsächlich zur Vergleichung der gefärbten Probenlösungen mit Musterflüssigkeiten in Röhren von bestimmtem Durchmesser oder in oblongen Gläsern (Taf. VI. Fig. 107), welche ungefärbt sein und gleiche Grösse, Form und Wandstärke haben müssen. Man setzt dieselben wohl aus Spiegelglasplatten zusammen und vereinigt diese durch Anschmelzen oder Zusammenkitten; ferner Messgefässe in Gestalt von Porzellangemässen mit bestimmtem Inhalt (16, 8, 4, 2, 1, $^1/_2$ Unzen à 30 Gramm Wasser fassend) oder von in Cubikcentimeter eingetheilten Glascylindern.

Gefässe für volumetrische Proben.

3) Für volumetrische Proben braucht man hauptsächlich:

a) Einen 1 Literkolben (Taf. VI. Fig. 109) mit eingeriebenem Glasstöpsel, bis zur Marke *a* am Halse 1000 C. C. oder 1000 Gramm Wasser von 4° C. oder 999 Gramm von 16° C. fassend. Man füllt den Kolben beim Messen so weit an, dass der untere Rand der dunkeln Zone der Concavität (Meniskus) mit der Marke zusammenfällt.

b) Zwei graduirte Cylinder (Taf. VI. Fig. 110) mit Ausguss, der eine von 100, der andere von 200 C. C. Inhalt, in einzelne Cubikcentimeter getheilt.

c) Büretten, und zwar eine GEISLER'sche Stopfbürette (Taf. VI. Fig. 111), bei welcher der Abfluss der Flüssigkeit bequem durch Heben und Senken des Glasstopfens *a* in dem Kork *b* regulirt werden kann. Diese Bürette passt für alle Normallösungen. Sie wird beim Gebrauche in einem Stative vertical

gestellt und beim Ablesen des Flüssigkeitsstandes das Auge in gleiches Niveau mit der untern Grenzlinie der schwarzen Zone gebracht. — MOHR's Quetschhahnbürette *a* (Taf. VII. Fig. 135) eignet sich nicht für die Anwendung von Chamäleonlösung, welche von der mit Quetschhahn *b* versehenen Kautschukröhre *d* zersetzt wird. An letzterer ist eine schräg abgeschnittene ausgezogene Glasröhre *c* befestigt.

d) Pipetten, zum Abmessen bestimmter Volumina, entweder am Halse mit einer Marke *a* versehen, bis zu welcher gefüllt sie ein gewisses Volumen enthalten (Vollpipetten, Taf. VIII. Fig. 157) oder ähnlich calibrirt, wie die Büretten (Messpipetten, Taf. VI. Fig. 112) und dann in ganze, halbe oder zehntel-C. C. eingetheilt. Eine solche Pipette von 50 C. C. Inhalt und in einzelne C. C. getheilt hat z. B. 17 Mm. Durchmesser und 45 Cm. Länge, eine solche von 10 C. C. Inhalt in $^1/_{10}$ C. C. getheilt bei gleicher Länge etwa 8 Mm. Durchmesser. Man saugt die Flüssigkeit entweder durch die Ausflussöffnung bis über die Marke oder taucht das Instrument bis über die Marke in eine Flüssigkeit ein, verschliesst das obere zusammengezogene Ende mit dem Zeigefinger, lässt durch passendes Lüften desselben die Flüssigkeit bis zur Marke auslaufen und entleert dieselbe, nachdem der unten anhängende Tropfen abgestreift, ihres Inhalts durch Wegnehmen des Fingers in ein behufiges Gefäss, an dessen nasse Wand zum möglichst vollständigen Auslaufen das Ende der Pipette gehalten wird (Pipettes à l'écoulement). Seltener lässt man, z. B. bei dem GAY-LUSSAC'schen Silberprobenapparat, den Inhalt der Pipette in einem zusammenhängenden Strahle auslaufen und zählt den in der untern Oeffnung hängen bleibenden Tropfen nicht mit (Pipettes à l'écoulement libre.) Die Ungenauigkeiten, welche durch ein mehr oder weniger vollständiges Auslaufen der Bürette entstehen können, sind dadurch auf ein Minimum zu bringen, dass man die Flüssigkeit nur bis zu einer unten in der Bürette angebrachten Marke ausfliessen lässt. Zuweilen ist die Pipette *B* mit dem Reservoir für die Normallösung fest verbunden, wie beim GAY-LUSSAC'schen Silberprobenapparat (Taf. VIII. Fig. 158). Bleiben in Folge einer geringen Fettschicht Tropfen an den innern Wänden der Pipette hängen, so entfernt man diese durch Aetzkalilösung, Aether oder am besten durch eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von saurem chromsauren Kali, hält auch wohl die Pipette stets mit der Normallösung gefüllt.

IV. Abschnitt.

Instrumente und Geräthschaften.

Apparate und Geräthschaften.

§. 46. Allgemeines. Ausser den Apparaten zur Erzeugung von Wärme und den Probirgefässen bedarf der Probirer noch verschiedener Geräthschaften, welche im Nachstehenden der Hauptsache nach angeführt werden sollen.

Eigenschaften einer guten Wage.

§. 47. Probirwagen[1]**) nebst Zubehör.** Man bedarf Wagen von verschiedener Belastungsfähigkeit und Empfindlichkeit. Letztere oder die Grösse des Ausschlagwinkels nimmt um so mehr zu, je leichter Wagbalken und Wagschalen, je geringer die Reibung der Schneide auf ihren Pfannen (erstere am besten von Stahl, letztere von Achat) und je näher sich der Schwerpunct der Wage dem Stützpuncte befindet. Liegen letztere beiden jedoch zu nahe zusammen, so kommt die Wage wegen übergrosser Empfindlichkeit zu schwierig zur Ruhe und das Wägen dauert zu lange.

Richtigkeit.

Als Haupterfordernisse für die Richtigkeit einer Wage gelten, dass ihre Drehungsaxe über ihrem Schwerpunct, dagegen mit den Aufhängepuncten der Wagschalen in einer Ebene liegt, die Arme gleich lang sind und der Wagebalken sich bei einer Belastung der Schalen nicht biegt.

Die Richtigkeit einer Wage erkennt man daran, dass, nachdem sie nöthigenfalls durch eine während des ganzen Versuchs unverrückt bleibende Tara ins Gleichgewicht gebracht, dieselbe darin verharrt, wenn man auf jede Schale ein gleich grosses Gewicht legt oder wenn man Gewichte und gewogene Masse, welche sich das Gleichgewicht halten, auf den Schalen vertauscht (Umschalen); alsdann ist die Wage völlig gleicharmig. Ein blosses Einspielen der Zunge auf die Mitte der Scale ohne aufgelegte Gewichte und ohne Umschalen beweist noch nicht die Richtigkeit einer Wage, weil dieser Zustand auch bei einem Arm eintreten kann, der etwas kürzer, aber schwerer als der andere ist. Hat der die Schnüre der Wagschälchen tragende Haken zu viel Spielraum an den Endschneiden oder ist er sonst nicht ganz correct gemacht, so kann er leicht seine Lage ändern, wobei dann beim Wägen Differenzen entstehen und sich die Wage während dessen ändert. Die Schälchen zur Aufnahme des Probegutes, mit oder ohne Stiel, müssen genau

1) Ueber Construction der Wagen vid.: Dr. Carl, Repert. d. physik. Technik. München 1865. S. 7.

von gleicher Schwere sein, so dass sich beim Umschalen derselben keine Differenzen zeigen.

Empfindlichkeit.

Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Wage beschwert man die Wagschalen mit der höchsten Belastung. welche dem Zwecke und der Construction derselben nach zulässig ist und beim demnächstigen Abwägen vorkommen kann, und legt, wenn Gleichgewicht vorhanden, auf die eine Wagschale das kleinste Gewicht, bis zu welchem man überall auswägen will, so muss sich ein deutlicher Auschlag der Zunge zeigen.

Je empfindlicher die Wagen, um so leichter sind sie durch Staub, Zugluft, ungleiche Erwärmung oder electrische und magnetische Einwirkungen einer Veränderung des Gleichgewichtes ausgesetzt. Wagen mit stählernem Balken darf man nicht in der Richtung des magnetischen Meridians aufstellen.

Aufstellung d Wagen.

Die Wagen sind unabhängig vom Fussboden auf einem mittelst Bankeisen und Eisenspreitzen an der Wand befestigten Brette so aufzustellen, dass zur Schonung der Augen das Licht seitlich fällt und hinter der Wage ein Schirm von mattem grünen Zeuge steht. Empfindlichere Wagen sind durch einen Glaskasten gegen Staub, Luftzug und Oxydation zu schützen, welcher, mit Schieblade versehen, auf 3 spitzen Schrauben ruht, durch deren Stellung man mittelst eines an der Wage angebrachten Pendels oder einer Libelle dieselbe horizontal stellen kann, so dass deren Zunge auf den Mittelpunct der Scale einspielt. Es ist für das Wägen bequemer, die Zunge nach unten statt nach der Seite oder nach oben schlagen zu lassen.

Zur Absorption der Feuchtigkeit stellt man in den Wagenkasten ein mit Chlorcalcium oder ausgeglühter Potasche theilweise gefülltes Glas.

Wirkt der Luftzug beim Oeffnen der Zimmerthür merklich auf die Wage beim Wägen ein, so versieht man den umgebenden Raum noch mit einem Verschlag mit Glasfenstern.

Von dem Verfahren beim Wägen war bereits (S. 19) die Rede.

Verschiedene Wagen.

Man bedarf je nach der Grösse der Belastung etc. folgende verschiedene Wagen:

Kornwage.

1) Kornwage und Feinprobenwage in Gehäuse, zum Einwägen der Silber- und Goldkörner und zum Einwägen von Legirungen edler Metalle. Bei 1 Gramm Belastung auf jeder Wagschale muss dieselbe noch $^1/_{10}$ Milligramm bei 1 Scalentheil Ausschlag, bei 5 Gramm Belastung etwa $^1/_2$ Scalentheil Ausschlag deutlich angeben. Tragkraft höchstens 5 Gramm.

Die zweckmässig nach Art der PLATTNER'schen Löthrohrprobirwagen eingerichteten Instrumente dieser Art haben nachstehende Einrichtung (Taf. VII. Fig. 137, 138): *a b* Schere, am untern Ende mit dem Index, mittelst des Durchsteckers *c* am Aufzug *p* befestigt. Mittelst des Knopfes *e* und einer um die Leitscheiben *f* und *g* gehenden seidenen Schnur *h* lässt sich die Wage heben und senken an der in die Decke des Gehäuses befestigten Hülse *d*. *i* Malerpinsel an einem beweglichen Arm, an welchen ersteren sich der untere verstärkte Theil *k* der Schere *a b* anlegt, um unnöthige Schwingungen derselben bei aufgezogener Wage zu vermeiden. *v* Wagbalken mit Zunge *w*. Die mit kleinen Schälchen *m* versehenen Wagschalen *n* sind besser an Platindrähten oder Pferdehaaren, als an seidenen Schnüren des anhaftenden Staubes wegen aufgehängt und ruhen nach dem Arretiren auf untergelegten Messingblechen *o*. Um die Adhäsion der ersteren an letzteren beim Aufziehen zu vermeiden, versieht man die Wagschalen unterwärts zweckmässig mit 3 spitzen Stiften. Die ganze Vorrichtung steht in einem Glasgehäuse *r* mit Schiebfenster *q*; der Knopf *e* befindet sich bequemer ausserhalb derselben und das Fenster wird beim Aufschieben bequemer durch über Rollen *s* laufende Gewichte *t* (Balancier), als durch eine Feder festgehalten. *u* Schieblade.

Bei Münzwagen hängt man wohl, um das Anhaften von Staub möglichst zu vermeiden, die Schale *a* (Taf. VII. Fig. 139) an einem Metallbügel *b* auf und setzt in eine Vertiefung derselben das die Probesubstanz tragende Schälchen. Letzteres muss grösser sein, als die Wagschale selbst, damit aus dem Schälchen beim Wägen etwa herausfallende Probetheilchen über die Wagschale weggleiten. Je kleiner letztere, desto weniger wirksam der Luftzug. Damit sich bei den steifen Bügeln die Haken an den Endschneiden beim Senken des Wagbalkens nicht aushängen, ist unterhalb derselben noch ein Glied *d* angebracht. Auch empfiehlt sich eine Arretirung der Wagschalen von unten, in einem auf und niederschraubbaren Messingblättchen *m* oder in einer solchen nach MOHR's Angabe[1]) bestehend.

Die Münzwagen müssen mehr als die Kornwagen tragen, aber nöthigenfalls als solche brauchbar sein und bei 1 Gramm Belastung auf jeder Schale mindestens noch $^1/_{10}$ Milligr. an-

---

1) MOHR, die Titrirmethode. 1862. S. 347.

zeigen. MULDER's Wage [1]) giebt noch $^1/_{20}$ Milligr. an. Zweckmässig eingerichtete Münzwagen sind von MOHR empfohlen, desgleichen auch z. B. die Löthrohrprobirwagen.

Vorwage.

2) Vor-, Einwiege-, Schlieg- oder Erzwage, ohne Gehäuse, zum Einwägen von Erzen etc. und zum Auswägen der Könige von unedlen Metallen. Bei 5 Gramm Belastung auf jeder Schale incl. der Einsatzschalen mit Griff muss die Wage bei 1 Milligramm Auflage deutlich sichtbar ausschlagen. Tragkraft bis 30, höchstens 50 Gramm.

Eine auf den Freiberger und Oberharzer Hütten übliche Construction ergeben die Figuren 140 und 141 auf Taf. VII. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung, wie in Fig. 137 u. 138.

Die in der Fahluner Bergschule für Roheisenproben vorhandenen Wagen mit 122 Mm. langem messingnen Wagebalken mit stählernen Zapfen, welche 1 Milligramm noch deutlich angeben, haben auf ihrem Wagbalken eine decimale Eintheilung, welche beim Anhängen von Centigrammhäkchen Milligramm anzeigt. Die silbernen Wagschalen von 37 Mm. Durchmesser sind an 74 Mm. langen Schnüren aufgehängt.

Apothekerwage.

3) Apothekerwage. (Taf. VII. Fig. 142) zum genauen Abwägen grösserer Quanten, z. B. bei Nässproben, der HUSS'schen Salpeterprobe, bei Quecksilber- und WILL'schen Braunsteinproben etc., noch 5 Mgr. anzeigend. *a* durchbrochener Wagbalken mit Zunge *b*. *c* Bügel mit Schalen *d*.

Handwage.

4) Gewöhnliche Handwage (Commercialwage), zum Abwägen mehrerer Pfunde, z. B. bei Bereitung von schwarzem Fluss. Auch wird eine solche Wage wohl statt der vorigen bei Nässproben, Antimonproben etc. angewandt.

Material zu d. Gewichten.

§. 48. Gewichte. Dieselben bestehen gewöhnlich aus Platin, Silber, Argentan oder Messing. Das Argentan läuft weniger leicht als Silber und Messing an, hat ein geringeres specifisches Gewicht als beide, und ein viel geringeres, als Platin und ist härter. Die kleinsten Gewichte stellt man wohl aus Federmark oder Aluminium her. Messinggewichte werden vor dem letzten Justiren zweckmässig galvanisch vergoldet. Der durch das Anlaufen entstehende Ueberzug pflegt indess selbst auf sehr feinen Wagen keine merklichen Differenzen zu veranlassen.

Prüfung der Gewichte.

Die Prüfung der Gewichte geschieht auf einer richtigen und hinreichend empfindlichen Wage in der Weise, dass man zu-

1) Die Silberprobirmethode, von G. J. MULDER, deutsch v. GRIMM. Leipzig 1859. S. 230.

nächst die Gewichtseinheit (1 Grm., 1 Probirctr.) auf die eine Wagschale bringt und die Wage durch Auflegen einer Tara von Messingblech und zuletzt Staniol vollständig ins Gleichgewicht versetzt.

Dann wird das Gewicht abgenommen und an seine Stelle etwa vorhandene gleichwerthige Gewichte, dann dieselbe Gewichtsgrösse in kleineren Gewichten gebracht und ein etwaiger Ausschlag der Wage beobachtet. In derselben Weise vergleicht man nun auch die übrigen Unterabtheilungen des Gewichts mit einander und mit den kleineren. Die kleinsten Gewichte dürfen auf einer Kornwage keine merkliche Differenz zeigen, bei Vergleichung der grösseren Gewichte mit allen kleineren übersieht man wohl Differenzen von 0,1—0,2 Milligramm.

Uebliche Probirgewichte.

Folgende Arten von Gewichten können von den Probirern benutzt werden.

A. Gewichte für Erze, Legirungen unedler Metalle etc.

Grammgewicht.

1) Grammgewicht. Die Einheit, das Gramm, ist gleich dem Gewichte von 1 Cubikcm. Wasser bei 4° C im luftleeren Raume und das Grammgewicht zerfällt in nachstehende Abtheilungen nach oben und nach unten:

1	Gr. = 1 Gramm	1	Gr.	= 1 Gramm.
10	„ = 1 Dekagramm	0,1	„	= 1 Decigramm.
100	„ = 1 Hectogramm	0,01	„	= 1 Centigramm.
1000	„ = 1 Kilogramm	0,001	„	= 1 Milligramm.

Zu Proben wiegt man selten mehr als 50 Gramm ein und das Auswägen geschieht in manchen Fällen, z. B. bei Gold- und Silberproben, bis auf 0,1 Milligramm.

Centnergewicht.

2) Centnergewicht. Dasselbe ist ein verjüngtes Handelsgewicht und pflegt, in den verschiedenen Ländern verschieden, die Eintheiluug des letzteren zu haben; zuweilen erhält dasselbe aber auch eine abweichende, z. B. ein decimale, wie aus nachstehenden Beispielen hervorgeht:

a) Oberharzer Centnergewicht: 1 Ctr. = 5 Gramm = 100 Pfd. à 10 Loth à 10 Quint = 10000 Quint; kleinstes Gewicht für gewöhnlich 0,5 Quint = 0,25 Milligramm, zuweilen 0,2 Quint = 0,1 Milligr.

b) Freiberger Centnergewicht: 1 Centner = 3,75 Grm. = 100 Pfd. à 100 Pfundtheile = 10000 Pfdthle.; kleinstes Gewicht 0,5 Pfdthle. = 0,1875 Milligramm.

Nässprobirgewicht: 1 Centner = 75 Gramm = 100 Pfd.; kleinstes Gewicht 0,5 Pfd.

c) Oesterreichisches Centnergewicht. 1 Centner (verjüngtes Commercialgewicht) = 10 Gramm = 100 Pfd. à 32 Loth à 4 Quentchen à 4 Denär; kleinstes Gewicht 1 Denär = 0,195 Milligr. Gewöhnlich wiegt man nur $^1/_2$ Ctr. = 5 Gramm ein und macht die Proben doppelt.

Seit 1857 werden die Gehalte der Gold- und Silberkörner aus den Erzproben in Tausendtheilen eines Münzpfundes (Zollpfundes) ausgedrückt, indem 1 Centner = 100 Münz- oder Zollpfd. à 1000 Pfdtheilen.

Man wiegt wohl noch die Erzproben nach dem verjüngten Landesgewicht (Commercialgewicht) ein und die Gold- und Silberkörner nach dem Münzpfundgewicht aus, indem man die Schwere des Centners von letzterem im Vergleich zu dem des ersteren nach dem wirklichen Verhältniss des Handels- und Münz- oder Zollgewichtes von 560,11 : 500 proportionell vermindert hat.

d) Aelteres Probircentnergewicht. Man findet auf deutschen Hüttenwerken zuweilen noch ein dem älteren Preussischen Civilgewicht (1 Ctr. = 110 Pfd. à 2 Mark à 16 Loth à 18 Grän oder 4 Quentchen = 51,4482 Kil. Gramm) entsprechendes Probircentnergewicht. (1 Probirctr. = 1 Quentchen. Civ. Gew. = 3,654 Gramm).

e) Englisches Probirgewicht. Man bedient sich in England meist eines dem Apothekergewicht (Troy Weight) entlehnten Graingewichtes.

1 Troypfund = 12 Ounces (oz.) à 20 Pennywights (dwts) à 24 Grains = 5760 Grains (grs) = 373,25 Gramm.

Als Einheit für das Probirgewicht nimmt man häufig 1000 Grains = 64,8 Gramm, wiegt dann gewöhnlich 400 Grain (circa 26 Grm.) Erz ein und bestimmt einen Bleigehalt bis auf 1 Grain (0,065 Grm.), einen Kupfergehalt bis auf $^1/_4$ Grain (0,016 Grm.) und einen Silbergehalt bis auf $\frac{1}{1000}$ Grain.

Manche Probirer wenden 1 Unze = 480 Grain = 31,1 Grm. Einwage statt 400 Grain an.

Die cornischen Probirer nehmen z. B. für Kupfererze als Einheit des Probirgewichtes 400 Grains an, theilen diese Einheit in 100 Theile (Cents) und wägen bis $^1/_{16}$ Cent aus. Es sind dann

Troy-Gewicht.

Cents.		Grains.		Dwts.	Grains.
100	=	400	=	16	16.
50	=	200	=	8	8.

Cents.		Grains.		Dwts.	Grains.
20	=	80	=	3	8.
10	=	40	=	1	16.
5	=	20	=	—	20.
1	=	4	=	—	4.
$^1/_2$	=	2	=	—	2.
$^1/_4$	=	1	=	—	1.
$^1/_8$	=	0,5	=	—	$^1/_2$.
$^1/_{16}$	=	0,25	=	—	$^1/_4$.

Die englischen Kupfererzwagen geben bei 500 Grain Belastung noch $^1/_{20}$—$^1/_{50}$ Grain an.

Für Handelszwecke geben die englischen Probirer den von 400 Grain erhaltenen Metallgehalt bei Blei in Centnern (cwts), Quarters (qs) und Pfund (lbs), bei Silber in oz., dwts und grs. pro Tonne Erz an und bedienen sich hierbei behufiger Reductionstabellen, wie solche sich für Blei z. B. in PHILLIPS Metallurgy. London 1852. p. 479 und für Silber pag. 487 befinden. Da 1 Tonne = 20 Centner (cwts) Handelsgewicht (Avoir du poids) à 4 Quarters à 28 Pfund à 16 Unzen à 16 Drachmen = 32666,6 Unzen Troygewicht, so entspricht 1 Unze Silber in der Tonne etwa 0,3 Pfdthln. Silber im Centner. (1 Pfd. Avdps = 1,2152 Pfd. Troy = 453,598 Gramm).

B. Münzgewichte für Legirungen edler Metalle.

Grammgewicht.

1) Grammgewicht. Für Silberfeinproben (Münzen, Brand- und Blicksilber etc.) dient als Einheit des Probirgewichts entweder 1 Gramm oder $^1/_2$ Gramm, jedesmal in 1000 Theile getheilt, indem man nur bis auf ganze Tausendstel auswägt. Für Goldproben wählt man als Einheit $^1/_2$ Gramm, wie vorhin in 1000 Thle. getheilt.

Mark- und Karatgew.

2) Mark- und Karatgewicht, ersteres für Silber-, letzteres für Goldproben früher angewandt, jetzt aber meist durchs Grammgewicht verdrängt.

Man rechnete das absolute Gewicht der für Münzen und den Silber- und Goldhandel früher in Deutschland fast allgemein gebräuchlichen köllnischen Mark = $^1/_2$ Pfd. köllnisch = 233,8555 Gramm, nur in Oesterreich = $^1/_2$ Pfd. Commercialgewicht = 280,644 Gramm. In England bestimmt man den Feingehalt des Goldes nach 24 Carats à 4 Grains, den des Silbers nach 12 Unzen à 20 dwts à 24 grs.

Die vollständigen Unterabtheilungen des köllnischen Markgewichtes (Richtpfenniggewicht) sind folgende:

Mark	Unzen.	Loth.	Karat.	Quintel oder Quentchen.	Pfennige oder Denär.	Grän.	Eschen oder Ass.	Reichs- od. Richt-pfennige.	Gramm.
1	8	16	24	64	256	288	4352	66536	233,8555
	1	2	3	8	32	36	544	8192	29,2319
		1	1,5	4	16	18	272	4096	14,6159
			1	$2^2/_3$	$10^2/_3$	12	$181^1/_3$	$2730^2/_3$	9,7440
				1	4	$4^1/_2$	68	1024	3,6540
					1	$1^1/_8$	17	256	0,9135
						1	$15^1/_9$	$227^5/_9$	0,8120
							1	$15^1/_{17}$	0,0537

Als absolutes Gewicht der verjüngten Mark Probirgewicht nimmt man $^1/_2$ bis 1 Gramm, wählt als Unterabtheilungen für Silberproben Loth und Grän, für Goldproben Karat und Grän und wiegt bis auf $^1/_4$ oder $^1/_8$ Grän aus.

Apothekergewicht.

3) Apotheker- oder Medicinalgewicht. Zuweilen findet man auch Angaben nach diesem, weshalb die Eintheilung des hannöverschen hier folgen möge:

Pfund.	Unzen. ℥	Drachmen. ʒ	Scrupel. ℈	Gran. gr.	Gramm.
1	12	96	288	5760	360,00
	1	8	24	480	30,00
		1	3	60	3,75
			1	20	1,25
				1	0,0625

Werkzeuge.

§. 49. Werkzeuge zur Bedienung der Probiröfen. Man bedarf hölzerne oder eiserne, wohl rostartig durchbrochene Schaufeln zum Aufgeben des Brennmaterials; eiserne Haken, etwa 4 Cm. lang mit 60—80 Cm. langem Stiel von 8 Mm. Dicke und mit einem Ring als Handhabe am Ende, zum Nachstockeln der Kohlen im Holzkohlenmuffel-, Wind- und Gebläseofen; Eisenkrücke, 8 Cm. breit und 5 Cm. hoch mit 32 Cm. langem Stiel, am Ende breit geschlagen und mit einem Loche zum Aufhängen versehen, zum Reinigen der Muffel, Ausräumen der Asche etc.; bei Steinkohlenmuffelöfen ein vorn spitzes, hinten mit einem Knopfe versehenes Räumeisen von 1,5 Met. Länge und 13 Mm. Dicke, sowie eine 9 Cm. breite und 6,5 Cm. hohe Eisenkrücke mit 1,3 Met. langem Stiel zum Aufräumen des Rostes und der Kohlen auf demselben; Kohlensieb mit 1 Cm. weiten Maschen; Aschensieb mit 3 Mm. weiten Maschen.

Geräthschaften.

§. 50. Geräthschaften zur Vorbereitung des Probirgutes. Hierher gehören solche

z. Nehmen.

1) zum Nehmen des Probirgutes (S. 12): kleine Eisenlöffel von 4 Cm. Durchmesser in horizontaler und rechtwinkliger Stellung zum etwa 90 Cm. langen Stiel, mit Loch zum Aufhängen; Meissel, Hohlmeissel und. Bohrer zur Probenahme von Legirungen nebst Granulirkessel oder blanker Eisenplatte zum Ein- oder Ausgiessen von Legirungen; hohler blecherner Halbcylinder für Schliege; blanker Eisenstab zum Holen von Spanproben; Schaufeln, Tröge oder Kästen von Holz oder Eisen zur Aufnahme von Probestücken oder Schliegen; Loupe zur Untersuchung der Erzbeschaffenheit etc; Schraubstock etc.;

z. Trocknen.

2) zum Trocknen des Probirgutes (S. 16): Eisenblecherne Trockenpfanne mit Stiel, etwa 28 Cm. lang, 22 Cm. breit und 6 Cm. hoch; eiserne Rührspatel; Trockengestell mit Drahtnetz zur Aufnahme der Trockenpfannen; gusseiserne Trockenscheibe *a* (Taf. IV. Fig. 60) in der Mitte mit einer Handhabe *b* versehen, an der Peripherie mit in Vertiefungen befindlichen und am Stiel numerirten Messingschälchen *c* und einer höhern mit Kupferfeile gefüllten Schale *d*, bis zu deren Boden ein Thermometer *e* eingesenkt ist; kupfernes Wasserbad (Taf. IV. Fig. 56), *a* innerer, zur Aufnahme des zu trocknenden Gegenstandes dienender, mit Thür *b* versehener Kasten; *c* äusserer Kasten; *d* Zwischenraum zur Aufnahme des durch *c* eingegossenen Wassers; *f* Oeffnung zum Entweichen des Wasserdampfes; *g* Glasröhre; kupfernes Luftbad (Taf. IV. Fig. 58), *a* Kupfercylinder, *b* Deckel mit der Oeffnung *c* zur Aufnahme des Thermometers *d*, *e* und *f* durch Stöpsel verschliessbare Oeffnungen zum Luftein- und Austritt;

z. Zerkleinern.

3) zum Zerkleinern des Probirgutes (S. 17): Flache Reibschale *A* von Gusseisen mit Schnauze *a* und Reiber B (Taf. VI. Fig. 116, 117), desgl. halbkugelförmige Reibschalen mit Pistill (Taf. VI. Fig. 115) in 2 Grössen, von etwa 11 Cm. lichter Weite und 6 Cm. Tiefe und resp. von 15 und 10 Cm., letztere auch wohl von Messing gefertigt, zum Aufreiben der Röstproben, Zusammenreiben der Beschickung etc.; Mörser mit hölzernem Schliessdeckel von verschiedenen Dimensionen, z. B. von 24 Cm. Weite und 26 Cm. Tiefe nebst 6 Cm. hoher Ausweitung zur Aufnahme des Deckels, und resp. 20 und 21 Cm., ersterer mit einem 1,2 M. langen und unten 8 Cm. dicken Stampfer;

für sehr harte Körper Achatreibschalen oder Stahlmörser (Taf. VI. Fig. 118), aus einer Stahlplatte *a* mit 6 Mm. betragender Vertiefung zur Aufnahme eines hohlen Eisencylinders *b* von 24 Mm. Weite und 21 Mm. Höhe bestehend, in welchem die Substanz mittelst Hammerschlägen auf einen darein passenden Stahlcylinder *c* von 45 Mm. Höhe und 18 Mm. Dicke zerkleinert wird; man kann dem Mörser auch grössere Dimensionen geben; Hämmer (Taf. VI. Fig. 121 b.) von verschiedener Schwere mit einer quadratischen Bahn, am anderen Ende zugeschärft; zum Zerschlagen der Probirgefässe gusseiserne Unterlagsplatten und Ambösse *a* (Taf. VI. Fig. 120 a.) von quadratischer oder oblonger Form, z. B. 7÷8 Cm. Quadr., da wo sie aus dem hölzernen Ambosstock *b* herausragen, mit einer Eisenscheibe *c* umgeben, deren Rand etwas aufgebogen ist; zum Ausplatten von Legirungen (z. B. bei Münzproben) ein gut polirter Stahlambos von etwa 8—9 Cm. Durchmesser nebst Hammer (Taf. VI. Fig. 121 a.) mit polirter quadratischer und runder Bahn, erstere mit gebrochenen Ecken; der Ambos wird mit einem Kasten überdeckt und von Zeit zu Zeit mittelst auf Holz gespannten Leders abgerieben, den Ambosstock überzieht man oberhalb mit dicker weisser Pappe; bei Goldproben ein kleines Walzwerk (Taf. VI. Fig. 119), *a* Walzen, durch Federn *b* aus einander gehalten, mittelst der Schraube *c* stellbar und mittelst der Handhabe *d* und des Getriebes *e* zu bewegen, wobei der Fuss *f* auf einem Tische mit Zwingen befestigt ist; gewöhnliche und Stockschere, verschiedene Feilen, Raspeln und Kneifzangen mit innen glatten und rauhen Flächen etc.;

4) zum Sieben (S. 17): Gröbere und feinere cylindrische Haar- und Messingdrahtsiebe, erstere z. B. mit etwa 14 Löchern pro Cm., letztere mit 12—32, die feinsten mit 40 Löchern pro Cm. (S. 17). Zur Verhütung des Verstäubens versieht man das Sieb mit einem Papierdeckel und setzt dasselbe in einen hölzernen Untersatz mit Lederboden (Kapsel). — z. Sieben.

Auch wendet man wohl kugelförmige, aus zwei Hälften bestehende Siebe von Messingdraht an.

5) zum Schlämmen (S. 18): Bechergläser, Glascylinder, hölzerne Sichertröge von verschiedener Grösse (Taf. VI. Fig. 120, 121); — z. Schlämmen.

6) zum Einwägen (S. 19): Messingpincetten mit spitzen Endbacken (Taf. VI. Fig. 122) zum Fassen der Gewichte, Schäl- — z. Einwägen.

chen, Metallkörner, Metallschnitzeln etc. beim Arbeiten mit der Kornwage; die Endbacken *a* bestehen zweckmässig aus Elfenbein oder Knochen und sind gerade oder gekrümmt; messingne Pincette (Taf. VI. Fig. 123), mit stumpferen Spitzen zum Fassen der Gewichte und Könige beim Arbeiten mit der Vorwage; Fig. 123a Pincette, bei englischen Kupferproben gebräuchlich; messingne Probenlöffel (Taf. VI. Fig. 124); Exsiccator, ein mit Chlorcalcium und einem Dreifuss von Eisendraht versehener und mit einer mattgeschliffenen Glasplatte dicht verschlossener Glascylinder von etwa 66 Mm. Weite und 11 Cm. Höhe, in welchem man das Gefäss mit geglühter Substanz vor dem Wägen erkalten lässt, wenn dieselbe leicht Feuchtigkeit anzieht; Haarpinsel oder seidene Lappen zum Abwischen der Wagschalen und Schälchen, welche mit den blossen Fingern nicht berührt werden dürfen; Glanzpapier, Skarnitzel, aus feinem Briefpapier kunstgerecht hergestellte Dütchen zur Aufnahme von Legirungen etc.; Uhrgläser zwischen einer Messingzwinge (Taf. VII. Fig. 150); Schiffchen von dünnem Messingblech (Taf. VI. Fig. 113) oder Porzellan (Taf. VI. Fig. 114); Libelle zum Richtigstellen der Wage etc.; 10 Cm. weite und 2 Cm. tiefe Kupferschale zum Aufnehmen der Metallschnitzeln beim Zerschneiden der Legirungen etc.

z. Beschicken.

7) Beim Beschicken (S. 21): Kupferne Mengkapseln von verschiedener Gestalt und innen recht glatt (Taf. VI. Fig. 126); Reibschalen von Gusseisen (Taf. VI. Fig. 115), Messing, Bronze, Porzellan oder Serpentin; Mengspatel von Messing, Horn etc. an den Enden ausgeplättet; Borstenpinsel, Messinglöffel von bestimmtem Inhalt zum Abmessen verschiedener Mengen silberfreien Kornbleies, mit Ziffer auf dem Stiel, andere zum Abmessen des Flusses; Salzbrenner von Eisenblech, 30 Cm. lang, 22 Cm. breit und 9 Cm. tief, mit Deckelklappe, zum Verknistern (Verkrachen) des Kochsalzes; Probirstein[1]) zur Prüfung der edlen Metalle und ihrer Legirungen durch den Strich, ein Stück harter, schwarzer, glatt geschliffener Basalt oder Kieselschiefer, auf welchem man mittelst der Probirnadeln von bestimmtem Metallgehalt Striche macht, daneben Striche von der zu untersuchenden Legirung und die Farbe beider vergleicht; bei Goldproben müssen die Striche noch mit Säure behandelt werden. Zur Entfernung der

1) Chaudet-Hartmann's Probirkunst. 1838. S. 142.

Striche vom Stein bestreicht man sie mit Oel, reibt mit Kohle und wischt ab.

§ 51. Geräthschaften zum Transport der Probirgefässe in und aus dem Ofen und zum Manipuliren im Ofen.

Geräthschaften.

z. Anfassen d. Probirgefässe.

1) Zum Anfassen der Probirgefässe dienen: eiserne Klüfte, steif gehämmert, mit geraden Enden (Taf. VII. Fig. 127) und von verschiedener Länge, z. B. 50—60 Cm. bei Münzöfen und 80—100 Cm. bei grösseren Muffelöfen; Gabelkluft, mit einem hufeisenförmigen Arm (Taf. VII. Fig. 128) zum sichern Herausnehmen und Ausgiessen der Ansiedescherben, unter deren Ausschnitt am Boden das gabelförmige Ende geschoben wird, während man den andern geraden Arm auf den Scherben aufdrückt; Tiegelzangen von verschiedener Einrichtung und Grösse (Taf. VII. Fig. 130), bei Wind- und Gebläseöfen in Anwendung; Fig. 130d bei der englischen Kupferprobe gebräuchlich; Probenbretter mit Handhabe zum Transport der Gefässe an den Ofen, z. B. 43 Cm. lang, 27 Cm. breit und 2 Cm. dick; kleine Probenbleche mit Vertiefungen, z. B. von 14 Cm. Länge und Breite mit neun 28 Mm. weiten Löchern, bei Münzproben zur Aufnahme des Skarnitzels und der zugehörigen Bleischweren.

z. Manipuliren im Ofen.

2) Zum Manipuliren im Ofen während des Röstens, Schmelzens etc. braucht man: Rührhaken oder Rührspatel beim Rösten, letztere z. B. bei der cornischen Kupferprobe in Gestalt eines schmiedeeisernen oder stählernen Stabes von 60—61 Cm. Länge, mit einem Ring zum Aufhängen am obern Ende und am untern zu einem 10 Cm. langen und 20 Mm. breiten Spatel ausgeschmiedet; eiserner Löffel von 40 Mm. Durchmesser mit 80—90 Cm. langem Stiel zum Nachtragen von Substanzen (Kohlenstaub, Borax etc.); Eintrags- oder Backenkluft mit gekrümmten Enden (Taf. VII. Fig. 129) zum Aufsetzen von Metallkönigen auf Capellen, Gaarscherben etc.; Kühleisen (Taf. VII. Fig. 132) beim Abtreiben im grossen Muffelofen z. B. 9 Cm. lang, 7 Cm. breit und 1 Cm. dick mit 85 Cm. langem Stiel, und im Münzofen 5 Cm. lang, 4 Cm. breit und 7 Mm. dick, bei 70 Cm. langem Stiel.

§. 52. Geräthschaften zur Aufnahme und weiteren Zubereitung der aus dem Ofen genommenen glühenden Proben.

Geräthschaften.

z. Aufnahme der heissen Gefässe.

1) Zur Aufnahme der glühenden Gefässe dienen: Eiserne Probenbleche mit Stiel, entweder mit ebenem Boden oder mit 4 Cm. weiten, fast halbkugelförmigen Vertiefungen

(Buckeln); solche Buckelbleche aus Eisen oder Kupfer werden Giessbleche genannt, wenn man den Inhalt der mit der Gabelkluft gefassten Ansiedescherben in die Buckeln entleert, nachdem dieselben mit Röthel oder Kreide ausgestrichen und das Blech gehörig angewärmt worden; bei kupfernen oder messingnen Giessblechen bleibt wegen geringerer Wärmeleitung, also minder plötzlichen Erstarrens, weniger Blei mechanisch in der Schlacke zurück, als bei eisernen; Giessbleche für 42 Löcher von 40 Mm. Weite und 20 Mm. Tiefe haben z. B. 44 Cm. Länge und 38 Cm. Breite bei 30 Cm. langem Stiel, für 30 Löcher 27 Cm. Breite und 22 Cm. Länge mit 20 Cm. langem Stiel; ein kleines messingnes Probenblech für Münzproben hat z. B. 12 Cm. Breite und 15 Cm. Länge, mit dem Stiel an der langen Seite, mit je 4 Vertiefungen in zwei Reihen, dazwischen 2 Spähelöcher *a*, durch welche man beim Vorhalten des Bleches vor das Gesicht zum Schutze gegen die Hitze die treibenden Proben wahren kann (Taf. VII. Fig. 134); auch wendet man wohl mit Späheöffnungen und Handhabe versehene Holzbretter an; guss- oder schmiedeeiserne Eingüsse von verschiedener Grösse, z. B. für Bleiproben, cornische Kupferproben (Taf. VII. Fig. 133); Eisen- oder Bleibleche (Silberkornbleche) mit halbkugelförmigen Vertiefungen von 3 Mm. Weite, z. B. 12 Cm. lang, 63 Mm. breit mit 200 Löchern zur Aufnahme der Silberkörner aus der Capelle; zur Aufnahme der entschlackten Blei-, Kupfer-, Zinnkönige etc. dienen Giessbleche.

... weiteren Zubereitung der Proben.

2) Zur weiteren Zubereitung der aus dem Ofen genommenen und erkalteten Proben sind erforderlich: Röstspatel (Taf. VI. Fig. 125) mit hölzerner Handhabe *c*, Stahlschneide *a* zum Ablösen des Röstgutes vom Scherben und Knopf *b* zum Aufreiben desselben; grössere und kleinere Hämmer mit Schneide und quadratischer Bahn von etwa 24 Mm. Seite und kleiner, zum Zerschlagen der Probirgefässe auf einer Eisenplatte oder einem nicht polirten, quadratischen Ambos in Holzgestell von etwa 7 Cm. Seite; Buckelbleche zur Aufnahme der entschlackten Könige; Kornzange (Taf. VII. Fig. 134a) zum Ausstechen der Silberkörner aus der Capelle, gut schliessend, entweder am Ende halbkugelig mit hervorragender Spitze oder gerade abgeschnitten; Kornbürste (Taf. VII. Fig. 133a), eine Messingröhre *a*, auf beiden Seiten mit steifen Schweineborsten *b*, zum Abbürsten der mit der Kornzange gefassten Silberkörner; Magnetstab, etwa 10 Cm. lang, 6 Mm. breit

und dick, z. B. für Roheisenproben etc.; Ramme zum Prüfen der Eisenkönige auf ihre Festigkeit, indem man ein durch einen Federdruck gelöstes Stahlgewicht von einer gewissen Höhe auf die stählerne Unterlage, wo der König liegt, fallen lässt.

§. 53. Geräthschaften für nasse Proben. Hierher gehören unter andern: Stative für Trichter, Büretten (Taf. VII. Fig. 135), Digerirkolben, Retorten und Röhren etc., im Wesentlichen in einer an einem Stabe auf und nieder schiebbaren Zwinge bestehend; Holzklemmen (Taf. VII. Fig. 136) mit Charnier *a*, Feder *b* und Korkeinlage *c* zum Fassen heisser Gefässe; kleine eiserne oder messingne Tiegelzangen (Taf. VII. Fig. 131); Chablonen für Filter; Aräometer; Thermometer; kupferne Blase mit Schlangenrohr zur Herstellung von destillirtem Wasser; gusseiserne oder kupferne, innen verzinnte Wasserkessel mit glattem Boden; Korkbohrer, wenn nicht gleich Kautschukkörke mit Löchern zu Gebote stehen u. a.

Geräthschaften f. nasse Proben.

V. Abschnitt.

Probirreagentien.

§. 54. Allgemeines. Zur Zerlegung des Probirgutes sowohl auf trocknem, als auch auf nassem Wege bedarfs in den meisten Fällen eines Zusatzes von Reagentien von verschiedenem Grade der Reinheit.[1]) Die hauptsächlichsten derselben sollen im Nachstehenden nach ihrer Wirkungsweise aufgeführt werden.

Zweck.

---

1. Kapitel.

Reagentien auf trocknem Wege.

§. 55. Allgemeines. Hinsichtlich ihrer Wirkungsweise lassen sich die Reagentien oder Zuschläge eintheilen in: reducirende, oxydirende, solvirende, präcipitirende, concentrirende, verflüchtigende und als Bedeckungsmittel dienende Zuschläge. Manche derselben wirken gleichzeitig in

Wirkung der Reagentien.

1 Ueber Prüfung der Reagentien auf Verunreinigungen siehe: Bolley, Handb. d. techn.-chem Untersuchungen. 3. Aufl. 1865.

mehrfacher Weise, z. B. oxydirend und solvirend (weisser Fluss), reducirend, solvirend und entschwefelnd (schwarzer Fluss) etc.

Aufbewahrung.

Je nach ihren hygroskopischen Eigenschaften werden die Reagentien in verschlossenen Glas- oder Steingutgefässen, in mit einem Deckel versehenen Porzellan- oder Holzbüchsen etc. aufbewahrt.

Reducirende Zuschläge.

§. 56. Reducirende Zuschläge. Dieselben sollen oxydirten Körpern ihren Sauerstoff entweder vollständig (Reduction) oder nur theilweise (Desoxydation) entziehen und sind hauptsächlich folgende:

Holzkohle.

1) Holzkohle, theils als Pulver für sich (Röstproben) oder andern Zuschlägen (Potasche, Soda etc.) beigemengt oder als Auskleidung der Schmelztiegel (S. 82), theils in Stückchen von etwa 15—20 Mm. Würfelseite über der Kochsalzdecke. In letzterem Falle hält das Kohlenstückchen durch Bildung einer reducirenden Atmosphäre von Kohlenoxydgas die äussere Luft vom Schmelzgut ab, zerlegt die aufsteigende Kohlensäure und wirkt beim Niedersinken in dem flüssig gewordenen Kochsalz, mit der gebildeten Schlacke in Berührung kommend, auf etwa verschlackte Metalle reducirend. Zu grosse Kohlenstücke saugen zu viel Kochsalz ein und es kann dann an Deckmittel für die Probe fehlen.

Der Potasche und Soda mengt man wohl 10—25 % Kohlenstaub je nach der vorliegenden Wirkungsweise bei, nachdem beide Substanzen vorher durch ein feines Sieb geschlagen sind.

Wegen ihrer Feuerbeständigkeit erhöht ein zu grosser Kohlenzusatz die Strengflüssigkeit der Beschickung, weshalb man in manchen Fällen statt einer Einmengung von Kohle zwischen die Zuschläge die Anwendung eines mit Kohle ausgefütterten Tiegels vorzieht (S. 82).

Man wählt zur Bereitung von Kohlenstaub völlig verkohlte Stücke, am besten von Buchenkohle aus, zerkleint dieselben, siebt durch ein Haarsieb (S. 107) und bewahrt das Pulver möglichst trocken auf.

Kokspulver.

2) Koks- und Anthracitpulver, zuweilen statt Kohlenstaub angewandt, möglichst aschen- und schwefelfrei.

Graphit.

3) Graphit, in Pulverform, wegen seiner schwereren Verbrennlichkeit und, in Folge dessen, anhaltenderen Wirkung dem Kohlenpulver beim reducirenden Rösten namentlich arsen- und schwefelhaltiger Kupferverbindungen vorzuziehen. Blättriger und

schuppiger Graphit verbrennt zu schwer und ist deshalb weniger verwendbar, als milder.

Der natürliche Graphit enthält mehr oder weniger (1—50 %) störende unorganische Bestandtheile (hauptsächlich Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd, weniger Kalkerde), deren Menge man entweder durch Verbrennen einer gewogenen Menge von Graphit direct erfährt oder indirect durch Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in 1/2 Gramm Graphit nach der BERTHIER'schen Probe (§. 211) mittelst Bleiglätte.[1])

Nach ZIURECK eignet sich der dichte sibirische Graphit mit 5—6 % Asche zu Tiegelmassen sehr gut und steht in dieser Beziehung mit dem ceylonschen gleich, übertrifft den cumberländer und sehr weit den peczorischen und passauer Graphit. Nach der Oesterreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen No. 51 v. 1865 sollen alle diese Sorten gegen den böhmischen Graphit bei Krumau stark in den Hintergrund treten.

Unreiner Graphit kann für dokimastische Zwecke auf verschiedene Weise gereinigt werden. z. B. nach LÖWE[2]) durch Glühen mit der doppelten Menge kohlensauren Kalis in einem bedeckten Thontiegel, Ausziehen des gebildeten kieselsauren Kalis durch Kochen mit heissem Wasser, Digestion des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure, Filtriren, Aussüssen und Trocknen des Rückstandes. BRODIE[3]) erhitzt das rohe Graphitpulver mit dem 2fachen Schwefelsäure und 7 % chlorsaurem Kali im Wasserbade in einem gusseisernen Gefäss, bis sich keine chlorige Säure mehr entwickelt, bringt dann zur Entfernung der Kieselsäure etwas Fluornatrium hinzu, wäscht die Masse sorgfältig aus, trocknet und erhitzt bis zur Rothgluth, wobei sich die Graphitkörner aufblättern und in einen sehr fein zertheilten Zustand versetzt werden.

Auch durch Glühen des Graphites bei Rothgluth in einer Retorte, wobei Eisenoxyd zu metallischem Eisen und schwefelsaure Salze zu Schwefelmetallen reducirt werden, und Behandeln der geglühten Masse mit Salzsäure lassen sich Eisen, Sulphate und kohlensaure Salze ausziehen.

Mehl.

4) Weizenmehl, seltener Stärkemehl, wirkt andern Zuschlägen (z. B. Potasche, Soda) zugetheilt, kräftiger reducirend als diesen beigemengter Kohlenstaub, weil bei der in höherer Temperatur ohne Schmelzen und Aufblähen stattfindenden Verkohlung des Mehles sich der Kohlenstoff in der feinsten Vertheilung ausscheidet. Als Reductions- und Solvirungsmittel werden am häufigsten Gemenge von Potasche mit 15—20 % Mehl (z. B. bei Bleiproben) oder von Potasche oder wasserfreie Soda

Potasche u. Mehl.

1) B. u. h. Ztg. 1864. S. 136.
2) Polyt. Centr. 1855. S. 1404.
3) B. u. h. Ztg. 1862. S. 353.

mit 30—35 % Mehl (bei Kupferproben) und für kräftige Reductionen wohl mit noch mehr Mehl angewandt, bei Zinnproben z. B. wasserfreie Soda mit 50 % Mehl. Potasche und Soda müssen mit dem Mehl aufs Innigste zusammengerieben und für Kupferproben völlig schwefelsäurefrei sein.

Man zieht die angeführten Gemenge dem später (S. 126) zu erwähnenden, ganz ebenso wirkenden schwarzen Flusse vor, indem letzterer kostspieliger ist und wegen seiner sehr hygroskopischen Eigenschaften öfters frisch bereitet werden muss, wobei sich brenzliche, übelriechende Gase entwickeln.

Kolophonium etc.

Aehnlich wie Stärkemehl wirkt das theurere Kolophonium, sowie auch fette Oele, Talg, Zucker etc., welche aber bei der Verkohlung sich stark aufblähen und deshalb seltener, zuweilen wohl noch beim reducirenden Rösten angewandt werden. Nach Berthier reducirten gleiche Mengen folgender Substanzen aus einem Ueberschuss von Glätte: ausgeglühte Holzkohle 32, gewöhnliche Holzkohle 28, Talg 15, Zucker 14,5, gedörrtes Stärkemehl 13, gewöhnliches Stärkemehl 11 Blei.

Cyankalium.

5) Cyankalium, KCy mit 64,1 K und 35,9 Cy, ein schon bei niedriger Temperatur sehr energisch wirkendes Reductionsmittel, indem sich cyansaures Kali bildet; bei Zinn- und Bleiproben angewandt. Giftig und leicht zerfliesslich.

Weinstein.

6) Weinstein im rohen und gereinigten Zustande (Cremor tartari), $\dot{K}\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$. Ersterer, welcher sich im Gemenge mit rothen oder grauen Krusten in den Weinfässern absetzt, besitzt eine grössere Reductionskraft als letzterer; bei beiden wirken auch die beim Verkohlen entweichenden kohlenstoffhaltigen Gase und Dämpfe reducirend. Beim Verkohlen des rohen Weinsteins erhält man 35—36 % Rückstand mit 15,5 % Kohle und etwa 4 % kohlensaurem, bei gereinigtem 37—38 % Rückstand mit 7 % Kohle und 6 % kohlensaurem Kalk. Weinstein wirkt kräftiger reducirend, als schwarzer Fluss, giebt aber leicht zu strengflüssige Schlacken und eignet sich deshalb besonders da, wo viel Reductions-, aber wenig Flussmittel erforderlich ist.

Oxydirende Zuschläge.

§. 57. Oxydirende Zuschläge. Als oxydirende Agentien kommen ausser atmosphärischer Luft zur Verwendung:

Kalisalpeter.

1) Kalisalpeter, $\dot{K}\dddot{\ddot{N}}$ mit 46,56 $\dot{K}$ und 53,44 $\dddot{\ddot{N}}$, zur Bereitung von schwarzem, rohem und weissem Fluss (S. 127), als Oxydationsmittel bei der englischen Kupferprobe (Cu^2S giebt mit $\dot{K}\dddot{\ddot{N}}$ je nach der Menge des letzteren metallisches Kupfer

oder auch Kupferoxyd), bei der Silbererztiegelprobe, bei Chromproben etc. Enthält als Verunreinigungen hauptsächlich, beim Probiren aber nicht wesentlich schadende, durch Silberlösung angezeigte Chloralkalien; ein Gehalt an schwefelsauren Salzen, durch Chlorbarium nachzuweisen, ist bei Anwendung desselben zur Darstellung von schwarzem Fluss für Kupferproben schädlich, indem sich verschlackbares Schwefelkupfer bildet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich derselbe hinreichend reinigen. — Der später (S. 127) zu erwähnende weisse Fluss wirkt wegen eines grössern oder geringern Gehaltes an salpetersaurem Kali auch oxydirend.

Salpeterprobe.

Die Prüfung des Salpeters[1]) z. B. behuf der Schiesspulverbereitung besteht entweder direct in der Ermittlung seines Gehaltes an salpetersaurem Kali (HUSS'sche Krystallisationsprobe) oder nur seines Gehaltes an Salpetersäure auf volumetrischem Wege (PELOUZE'sche Probe) oder durch eine Verflüchtigungsprobe (REICH's Verfahren). Obgleich in letzterem Falle es unbestimmt bleibt, an welche Basen die Salpetersäure gebunden ist, so kann deren Bestimmung doch von praktischem Werthe sein.

Huss' Krystallisationsprobe.

a) HUSS' Krystallisationsprobe auf salpetersaures Kali. Dieselbe beruht darauf, dass eine erkaltende Salpeterlösung von bestimmtem Procentgehalte bei einer bestimmten Temperatur nadelförmige Kryställchen von salpetersaurem Kali ausscheidet. Man wiegt in einem tarirten Becherglase auf einer Apothekerwage (S. 101) möglichst rasch, um die Wasserverdampfung zu vermindern, 100 Gramm Wasser von etwa 45° R. (56° C.) ab, indem man zuletzt mittelst einer als Pipette gebrauchten Glasröhre geringe Wassermengen zufügt oder wegnimmt, und schüttet in das Wasser 40 Gramm von dem sehr fein geriebenen, vollkommen (bei etwa 150° C.) getrockneten Salpeter. Unter Umrühren bringt man denselben, wobei eine sofortige Temperaturerniedrigung eintritt, rasch zur Lösung, filtrirt, sobald diese völlig eingetreten ist, auf einem etwas erwärmten Trichter einen Theil der Flüssigkeit in ein kleines Becherglas und lässt das Filtrat unter stetem Umrühren mit der hinreichend starken Kugel eines in 1/4 Grade R. eingetheilten Thermometers so weit erkalten, bis sich auf dem Boden des Glases kleine Nadeln von angeschossenem salpeter-

1 WERTHER, in ERDM. J. f. pr. Chem. Bd. 52. S. 298. RAGSKY, im Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1851. S. 186.

sauren Kali zeigen. Man beobachtet dann die Krystallisationstemperatur am Thermometer und ersieht aus der nachfolgenden Huss'schen Tabelle den zugehörigen Procentgehalt an salpetersaurem Kali:

Krystall.-Temper. R.	Gehalt an salpeters. Kali. %	Fortsetzung.		Fortsetzung.	
8	55,7	12¼	68,2	16½	83,4
8¼	56,3	12½	69	16¾	84,4
8½	57	12¾	69,8	17	85,4
8¾	57,7	13	70,7	17¼	86,4
9	58,4	13¼	71,5	17½	87,4
9¼	59,1	13½	72,4	17¾	88,4
9½	59,8	13¾	73,2	18	89,5
9¾	60,5	14	74,1	18¼	90,6
10	61,3	14¼	75	18½	91,7
10¼	62	14½	75,9	18¾	92,9
10½	62,8	14¾	76,8	19	94
10¾	63,5	15	77,7	19¼	95,2
11	64,3	15¼	78,6	19½	96,4
11¼	65	15½	79,6	19¾	97,6
11½	65,8	15¾	80,5	20	98,8
11¾	66,6	16	81,5	20¼	100.
12	67,4	16¼	82,4		

Es ist bei dieser Probe zu beobachten: dass das Lösewasser nicht zu heiss ist, damit die Wasserdampfung das Resultat nicht alterirt; dass die Abkühlung der Lösung behuf Krystallisation gleichmässig geschieht und zwar am besten unter stetem Umrühren, indem man das Becherglas in ein Gestell hängt oder auf eine dicke Papierunterlage auf Holz stellt; dass das Thermometer richtig ist, d. h. gerade eine Krystallisationstemperatur von 20¼° R. angiebt, wenn man 40 Gramm chemisch reinen trocknen Salpeter in 100 Gramm Wasser löst und bis zur Krystallisation abkühlt. Sollte das Thermometer hierbei nicht genau diese Temperatur angeben, z. B. nur 20°, so muss zu allen Beobachtungen mit diesem Thermometer ¼° addirt werden. Man muss deshalb das Thermometer vor seiner Anwendung mittelst einer Probe mit chemisch reinem Salpeter prüfen. Enthält der Salpeter viel Chloralkalien, so fällt der Gehalt an salpetersaurem Kali nach dieser Probe zu gering aus, indem

Wasser, welches Chloralkalien aufgelöst enthält, mehr Salpeter aufnimmt als reines. Ein Gehalt an Natronsalpeter, auch wohl an schwefelsaurem Kali, bewirkt ein zu frühes Krystallisiren, ergiebt also den Gehalt an salpetersaurem Kali zu hoch, so dass man über 100 % davon finden kann.

Man entdeckt am einfachsten Natronsalpeter im Kalisalpeter, wenn man letzteren aus gesättigter Lösung auskrystallisirt, die Mutterlauge eindampft und abermals Kalisalpeter daraus anschiessen lässt, von der zweiten, nöthigenfalls dritten concentrirten Mutterlauge einen Tropfen auf einem Glasstreifen zur Krystallisation bringt und die Krystalle unter dem Mikroskope beobachtet. Während Kalisalpeter in Prismen, Chlornatrium und Chlorkalium in Würfeln mit Treppen sich zeigen, erscheint der Natronsalpeter in rhomboedrischer Form.

PELOUZE'sche Probe.

b) PELOUZE's volumetrische Probe auf Salpetersäure. Dieselbe beruht darauf, eine bestimmte Menge Eisenoxydulsalz mit der aus dem Salpeter ausgetriebenen Salpetersäure zusammenzubringen, wo sich dann ein Theil des Oxyduls in Oxyd verwandelt, der Rest durch Chamäleon titrirt und daraus der Gehalt an Salpetersäure berechnet wird ($6\,\dot{Fe} + \dddot{\ddot{N}}$ $= 3\,\dddot{Fe} + \ddot{N}$). Es vermag 1 At. Salpetersäure oder 1 At. Kalisalpeter (101,11) das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen (168) zu oxydiren und man muss deshalb etwas mehr als 6 At. Eisen zum Versuche nehmen. Man thut in die Flasche *a* (Taf. VII. Fig. 146) Schwefelsäure und 0,83 Gramm Eisendraht, setzt den Stöpsel mit den beiden Glasröhren *b* und *c* auf, lässt letztere in das Luftabschluss bewirkende Wasser des Gefässes *d* eintauchen und erwärmt *a* mit einer Spirituslampe. Sobald das Eisen aufgelöst ist, nimmt man Spirituslampe und Wasserglas *d* weg, thut in den Trichter *e* 1/2 Gramm Salpeter, giesst etwas Wasser darauf, lässt die Masse durch öfteres momentanes Oeffnen des Quetschhahns *f* zu verschiedenen Malen, damit keine zu starke Gasentwicklung eintritt, in *a* ein und spült den Trichter mit etwas destillirtem Wasser nach. Dann lässt man *c* wieder in Wasser eintauchen, kocht die Flüssigkeit in *a* etwa 1/2 Stunde (bis eine gelbe Farbe hervorgetreten), vertauscht hierauf das Gefäss *d* mit einem solchen mit frischem Wasser, unterbricht das Kochen, lässt das Wasser aus *d* in den Kolben *a* übertreten, giesst den Inhalt aus *a* möglichst rasch in ein Becherglas und titrirt das noch vorhandene Eisenoxydul rasch durch Cha-

mäleonlösung. Verbrauchte man z. B. 0,8 C. C. von letzterer und entsprechen 116,6 C. C. derselben 1 Gramm Eisen, so repräsentiren die 0,8 C. C. Chamäleonlösung 0,0068 Gramm Fe und es sind 0,83 — 0,0068 = 0,8232 Gramm Eisen von $^1/_2$ Gramm Salpeter oxydirt, was nach der Proportion 168 : 101,11 = 0,8232 : x = 0,495 Gramm oder nach der Proportion 0,5 : 0,495 = 100 : x = 99 % salpetersaurem Kali entspricht.

Reich's Probe.

c) Indirecte Salpeterprobe von Reich.[1]) Man treibt die Salpetersäure aus dem Salpeter durch Erhitzen in einer oxydirenden Flamme (z. B. Spirituslampe mit doppeltem Luftzug, weniger gut über einem Bunsen'schen Brenner) mit der 4—6fachen Menge Quarzpulver bei dunkler Rothglühhitze aus; es giebt dann der Gewichtsverlust die Menge Salpetersäure im Salpeter an. Bei der bezeichneten Temperatur werden schwefelsaure Salze oder Chlorverbindungen nicht zersetzt, wohl aber können sich bei stärkerer Hitze Chloralkalien verflüchtigen. In einer reducirenden Flamme entweicht unter Bildung von kohlensaurem Natron Chlorwasserstoff.

Man schmilzt 1—2 Gramm Salpeter in einem bedeckten Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur ein, lässt erkalten und findet aus dem Gewichtsverlust den Wassergehalt. Hierauf bringt man den Tiegelinhalt abermals zum Schmelzen, giesst die flüssige Masse in ein erwärmtes Porzellanschälchen aus, pulvert den Salpeter und trocknet das Pulver vor dem Abwägen scharf aus. Nachdem in dem gereinigten Platintiegel 2—3 Gramm feines Quarzpulver gut ausgeglüht und das Gewicht nach dem Erkalten bestimmt worden, mengt man 0,5 Gramm trocknes Salpeterpulver damit, überzeugt sich durch die Wage, dass beim Mengen keine Verluste eingetreten sind, und setzt den bedeckten Tiegel während einer halben Stunde einer schwachen, bei Tage eben sichtbaren Rothglühhitze aus, worauf man nach dem Abkühlen wieder wiegt und aus dem Verlust die gesuchte Salpetersäuremenge findet. Kennt man diese = S und sind n Theile Salpeter eingewogen, so entspricht derselbe $187{,}4\,\frac{S}{n}$ Procent von salpetersaurem Kali oder $157{,}4\,\frac{S}{n}$ Procent von salpetersaurem Natron.

Natron-salpeter.

2) Natronsalpeter, $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}$ mit 36,6 $\dot{Na}$ und 63,40 $\ddot{\ddot{N}}$, wirkt

1) B. u. h. Ztg. 1861. S. 197.

wegen seines grösseren Salpetersäuregehaltes als ein noch kräftigeres Oxydationsmittel, als Kalisalpeter, ist aber sehr hygroskopisch.

Die Bestimmung seines Gehaltes an Salpetersäure kann nach den Methoden von PELOUZE (S. 117) und REICH (S. 118) geschehen.

Bleiglätte.

3) Bleioxyd (Glätte), $\dot{Pb}$ mit 92,83 Pb und 7,17 O. Dasselbe giebt seinen Sauerstoff an organische Substanzen (BERTHIER's Brennmaterialprobe), an Metalle [1]) (beim Abtreiben, Gaarmachen etc.) und an Schwefelmetalle ab, wobei letztere unter Bildung von schwefliger Säure in Metalle (Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Blei, Wismuth) oder Metalloxyde zerlegt werden. Erstere sammeln sich in dem aus Bleioxyd frei gewordenen Blei theilweise (z. B. Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon) oder ganz an (Gold, Silber, Platin, Wismuth) oder verflüchtigen sich (Quecksilber), letztere werden von überschüssigem Bleioxyd ganz (Zink, Eisen, Molybdän, Mangan) oder theilweise verschlackt (Kupfer, Zinn etc.), wie z. B. die Vorgänge bei der Ansiedeprobe und der Tiegelschmelzprobe für Gold und Silber enthaltende Schwefelmetalle ergeben. Fehlt es an Bleioxyd, nimmt man z. B. nur die stöchiometrischen Verhältnisse, so wird nur ein Theil des Schwefelmetalles unter Bildung von metallischem Blei entschwefelt, während ein anderer Theil desselben Oxysulphuret bildet, welches durch weiteren Zusatz von Glätte vollständig zersetzt wird. Nur Schwefelkupfer bildet kein Oxysulphuret, sondern giebt neben kupferhaltigem Blei und Schlacke einen Stein.

1 Gewichtstheil verschiedener Schwefelmetalle bedarf nach BERTHIER [2]) zur möglichst vollständigen Zerlegung folgender Mengen Bleiglätte:

$\dot{Pb}$	$\dot{Hg}$	$\dot{Bi}$	$\ddot{\bar{Sb}}$	$\dot{Zn}$	$\dot{Fe}$	$\ddot{Sn}$	Kupferkies	$\ddot{\bar{Fe}}$	$\dddot{As}$
1,87	10—12	20	25	25	30	25—30	30—35	50	50—60

Arsenmetalle, z. B. von Nickel und Kobalt, erfordern noch grössere Glättemengen zur Zersetzung.

Man verwendet am besten rothe Glätte in feinaufgeriebenem, gesiebtem und von eingemengten Bleikörnern freiem Zustande. Beim Probiren von Gold- und Silbererzen muss ihr

1) BERTHIER-KERSTEN, analyt. Chemie. I, 344.

2) POGG. Ann. Bd. 15. S. 278. — BERTHIER-KERSTEN, analyt. Chem. 1835. I, 328.

Silbergehalt in Rücksicht gezogen werden. (Oberharzer Glätte enthält im Centner 0,1 — 0,12 Qt. oder Pfdthl. Silber.) Statt Glätte dient auch metallisches Blei, welches man sich während Ausführung der Probe oxydiren lässt (Ansiedeprobe, Kupfergaarprobe).

Bleiweiss. 4) Bleiweiss, nach HOCHSTETTER meist $\dot{Pb}\dot{H} + 2\dot{Pb}\ddot{C}$ mit 86,27 $\dot{Pb}$, wird wohl statt Glätte angewandt, weil dasselbe nahezu frei von Kupfer und Antimon ist und sein geringer Silbergehalt meist vernachlässigt werden kann. Dagegen ist dasselbe zuweilen mit Schwerspath, Gyps, Bleivitriol etc. verunreinigt und enthält wohl geringe Mengen basisch essigsaures Bleioxyd, so dass beim Schmelzen desselben für sich Blei daraus reducirt wird. Wegen seiner grösseren Leichtigkeit sind grössere Gefässe, als bei Glätte erforderlich. Reines Bleiweiss löst sich vollständig in verdünnter Salpetersäure.

Solvir. Zuschl. **§. 58. Solvirende Zuschläge.** Diese sind etweder saurer oder basischer Natur, wirken aber zuweilen gleichzeitig auf Basen und Säuren solvirend (Thon, Borax, Alkalien, Bleioxyd u. a.).

Saure Zuschl. 1) Saure Zuschläge, zur Auflösung von Alkalien, Erden und schweren Metalloxyden.

Quarz. a) Quarzpulver, durch Zerkleinern von im Wasser abgeschrecktem geglühten krystallisirten Quarz oder von geschlämmtem Quarzsand und nachheriges Sieben erhalten, bei einem Eisengehalt nöthigenfalls (z. B. bei Blaufarbenproben) mit Salzsäure digerirt, ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Löst Erden nur bei höherer, Alkalien und manche schwere Metalloxyde, z. B. Bleioxyd, schon bei niedrigerer Temperatur. (Ueber Schmelzbarkeit der Silicate S. 23.)

Glas. b) Glaspulver, vollständig weiss und frei von Bleioxyd und arseniger Säure, mit 60—70% und mehr $\dddot{Si}$, theilweise gesättigt durch Alkalien (5—22%), Kalkerde (6—25%), Thonerde (0,5 — 5%) und geringe Mengen Eisen. Die kieselsäurereicheren Spiegel- und Fenstergläser enthalten in der Kieselsäure 4—6mal so viel Sauerstoff, als in den Basen; in manchen kalkreichen Flaschengläsern mit unter 60% Kieselsäure geht dieses Verhältniss wohl auf $2^1/_2$ — 2:1 herab. Der Schmelzpunct des bleifreien Glases liegt zwischen dem des Boraxes und Flussspathes, etwa bei 1200° C.

Man glüht Spiegel-, Fenster- oder weisses Flaschenglas, schreckt dasselbe in Wasser ab und pulvert es.

Borax.

c) Borax, im wasserhaltigen Zustande ($\dot{N}a\dddot{B}^2 + 10\dot{H}$ mit 16,37 $\dot{N}a$, 36,53 $\dddot{B}$ und 47,10 $\dot{H}$ und $\dot{N}a\dddot{B}^2 + 5\dot{H}$ mit 21,41 $\dot{N}a$, 47,79 $\dddot{B}$ und 30,80 $\dot{H}$) und entwässert (calcinirter Borax, Boraxglas), schmilzt in niedrigerer Temperatur, als Glas, verbindet sich schon in solcher leicht mit Erden und Metalloxyden, wird jedoch auch in höheren Temperaturen angewandt, z. B. bei Eisenproben, wo er sich aber bei seiner Leichtflüssigkeit mit dem Eisenoxydul vor dessen Reduction verbinden kann, wenn nicht durch einen gleichzeitigen Kalkzuschlag die Schmelzbarkeit der Beschickung vermindert wird. Ausserdem besitzt er die Fähigkeit mit Kieselsäure und Silicaten, z. B. Thon, mehr oder weniger leichtschmelzige Verbindungen einzugehen. Bei hoher Temperatur ist derselbe nicht unbedeutend flüchtig, scheidet dann auch im Gemenge mit Silicaten flüchtige Borsäure, mit sehr basischen Silicaten flüchtiges Natron ab. Im uncalcinirten Zustande bläht er sich stark auf.

Boraxglas wird dadurch erhalten, dass man Boraxstücke nach und nach in einen in der glühenden Muffel stehenden Thontiegel einträgt, zum Schmelzen bringt, den Inhalt des Tiegels in einen blanken Metallmörser entleert, die glasige Masse nach dem Erkalten zerkleint und siebt. Man wendet denselben Tiegel wiederholt zum Umschmelzen an, weil die darin gebildete Glasur ein Auflösen der Tiegelwände verhindert.

Phosphorsalz.

d) Phosphorsalz, ($\dot{N}a$, $\dot{N}H^4$, $\dot{H}$) $\dddot{\dot{P}} + 8\dot{H}$ mit 14,90 $\dot{N}a$, 12,46 $\dot{N}H^4$, 4,29 basischem und 34,32 Krystallwasser und 34,03 Phosphorsäure, wird zuweilen als noch energischeres Solvirungsmittel, wie Borax, angewandt, z. B. bei Nickelproben zur Trennung des Nickels vom Kupfer, indem die Phosphorsäure nach dem Austreiben des Ammoniaks und Wassers in der Hitze alle Basen aufnimmt und sich mehr oder minder leicht schmelzbare Doppelsalze bilden. Phosphorsalz ist zäher im Fluss, als Borax, und bedarf deshalb höherer Temperatur zur Hervorbringung der erforderlichen Reactionen.

Das käufliche Phosphorsalz enthält häufig Chlornatrium, von welchem es durch Auflösen in einer geringen Menge siedenden Wassers und Krystallisirenlassen gereinigt wird. Vor dem Hinzuthun des Probirgutes wird dasselbe gewöhnlich im heissen Probirgefäss selbst von seinem Wasser- und Ammoniakgehalt unter starkem Aufblähen befreit, worauf es still fliesst. Auch kann, ähnlich wie beim Borax, eine vorherige Calcination stattfinden.

Thon.

e) Thon, im Wesentlichen kieselsaure Thonerde mit Wasser in schwankenden Verhältnissen je nach dem Grade der Ver-

witterung des Gesteins, woraus derselbe entstanden ist. Es kommen in den reinen Kaolinthonen Verbindungen von $\ddot{\bar{Al}}^4 \dddot{Si}^3 + 6\dot{H}$, $\ddot{\bar{Al}}^2 \dddot{Si} + 2\dot{H}$, $\ddot{\bar{Al}}^2 \dddot{Si}^3 + 6\dot{H}$ und $\ddot{\bar{Al}}\, \dddot{Si} + 2\dot{H}$ vor. Letzteres Verhältniss entspricht der Zusammensetzung von 57,14 $\dddot{Si}$, 31,72 $\ddot{\bar{Al}}$ und 11,14 $\dot{H}$. Man wendet den Thon wegen seines 20—30% und mehr betragenden Thonerdegehaltes (S. 25) als Solvirungsmittel zur Schlackenbildung (S. 23) bei höheren Temperaturen an, muss aber dabei berücksichtigen, dass die an dieselbe gebundene Kieselsäure ihrerseits auch wirksam ist. Da die Thonerde als Säure und Base auftreten kann, so wirkt sie häufig als Ausgleichungsmittel für nachtheilige Extreme im Verkieselungszustande. Reiner Thon vermag mit $^3/_4$ seines Gewichtes Kalk eine gute Schlacke zu geben.

Man wendet den Thon am besten in Gestalt eines sich weiss brennenden, also möglichst eisenfreien geschlämmten Porzellan- oder Pfeifenthons im ungebrannten oder geglühten Zustande als Pulver an und muss, um richtig beschicken zu können, seine Zusammensetzung kennen. Die englischen Probirer bedienen sich z. B. des Chinathones (S. 77), welcher im gebrannten Zustande 53 $\dddot{Si}$ und 47 $\ddot{\bar{Al}}$ enthält.

Der im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal zuweilen gebrauchte Thon von Elbingerode am Harz enthält nach STRENG 56.3 $\dddot{Si}$, 26.2 $\ddot{\bar{Al}}$, 4.8 $\ddot{\bar{Fe}}$, 1.6 $\dot{Ca}$, 1.0 $\dot{Mg}$, 3.8 $\dot{K}$ und 7.9 $\dot{Na}$.

Basische Zuschläge.

2) **Basische Zuschläge**, für Schmelzungen in niederen (Potasche, Soda etc.) und höheren Temperaturen (Kreide, Flussspath etc.).

Potasche.

a) **Potasche**, $\dot{K}\,\ddot{C}$ mit 68,09 $\dot{K}$ und 31,91 $\ddot{C}$, schmilzt für sich bei starker Hellrothglühhitze und wirkt bei höherer Temperatur kräftig solvirend auf Kieselsäure, leichter auf Silicate, indem 6—8 Theile davon letztere vollständig zum Fluss bringen. Ein Zusatz von Kohlenpulver begünstigt die Zersetzung durch leichtere Abscheidung der Kohlensäure unter Kohlenoxydgasbildung. Auch besitzt die Potasche nach BERTHIER [1]) die Fähigkeit, mit kohlensauren und schwefelsauren Erden ($\dot{Ca}\,\ddot{C}$, $\dot{Mg}\,\ddot{C}$, $\dot{Ba}\,\ddot{C}$, $\dot{Ca}\,\dddot{S}$, auch Ca Fl) bei mehr oder weniger lebhafter Rothglühhitze zu mehr oder weniger flüssigen Verbindungen zusammenzuschmelzen, wobei entweder völlige Auflösung stattfindet (Baryt- und Strontiansalze) oder die Erden in der flüssigen Potasche mechanisch suspendirt bleiben; desgleichen schmilzt sie auch mit den meisten

1) BERTHIER-KERSTEN, analyt. Chemie. I, 433.

Metalloxyden (Eisenoxydul, Zinnoxyd, Manganoxyd, Antimonoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, schwieriger mit Zinkoxyd). Mit dem 3fachen Potasche geschmolzen, giebt z. B. Kupferoxyd eine innerlich blaugrüne und äusserlich zinnoberrothe Masse, letztere von Gasarten reducirtes Kupferoxydul enthaltend. Unschmelzbare Substanzen (Kalk-, Talk- und Thonerde, Kohle etc.), welche mit der Potasche keine Verbindungen eingehen, bleiben der flüssigen Potasche als Pulver innig beigemengt und vermindern deren Schmelzbarkeit. Ausserdem besitzt die Potasche entschwefelnde Eigenschaften.

Man verwendet dieselbe gewöhnlich in Gestalt von gereinigter (raffinirter) calcinirter Potasche, wo sie aber noch mehr oder weniger Aetzkali, schwefelsaures Kali (1—8 %), kohlensaures Natron (bis 16 %) und Chlorkalium (bis 18 %) und meist nur 70—95 % kohlensaures Kali enthält. Als sonstige Verunreinigungen treten noch Kieselsäure, phosphorsaures und kieselsaures Kali und unlösliche Kalk-, Magnesia- und Eisensalze, Schwefelkalium und Wasser auf, so dass in den rohen Potaschen der Gehalt an $\dot{K}\ddot{C}$ zuweilen auf 40—30 % herabgeht.

Analysen von raffinirten Potaschen.[1])

	$\dot{K}\ddot{C}$	$\dot{N}a\ddot{C}$	$\dot{K}\ddot{S}$	K Cl.
Rübenasche von VALENCIENNE, doppelt raffin.	89,3	5,6	2,2	1,5
Desgl. von HAMOIR DUQUISNE und LOMEL in Paris	76,0	16,3	1,19	4,16
Belgische raff. Potasche, 1 Qual.	80,0	10,0	7,1	2,0
" " " 2 "	63,0	11,9	6,1	4,0
" " " 3 "	55,0	8,4	4,0	12,0
Engl. raff. P. von Liverpool	76,9	3,4	1,0	3,6
Siebenbürg. P. 2mal raffin.	81,2	6,8	6,4	0,6
Kölner P. von VORSTER und GRÜNEBERG	93,3	0,0	2,3	3,8

FRESENIUS und WILL fanden in böhmischer P. 94,6, in illyrischer 95,9, in sächsischer 61,2, van GRONINGEN in der Potasche aus der Rübenmelasse von Waghäusel 94,4 % $\dot{K}\ddot{C}$.

Reinigung der Potasche.

Man kann beim Probiren die Handelspotasche entweder direct anwenden, meist aber bedarf sie, wenn neben Wasser mehrere Procent Unreinigkeiten darin vorkommen, die schädlich influiren (z. B. ein Gehalt an schwefelsauren Salzen bei Kupfer- und Entschwefelungsproben), einer Reinigung.

Man übergiesst die zur bessern Abscheidung der Kieselerde mit ¼ Holzkohlenpulver versetzte Potasche mit dem gleichen Gewicht kochenden Regen-

1) Potaschenanalysen: Polyt. Centr. 1861. S. 1083; 1863. S. 1322. B. u. h. Ztg. 1864. S. 51. Ann. d. min. 3 livr. de 1865. p. 326.

wasser, rührt um, zieht nach einiger Zeit die geklärte Lösung vom Rückstande (Kieselsäure, kieselsaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, Eisenoxyd, Erden) ab, dampft sie in einem eisernen Kessel bis zur Salzhaut ein, lässt erkalten, wobei sich hauptsächlich schwefelsaures Kali nebst etwas Chlorkalium absetzt, dampft die gereinigte Lösung in einem eisernen Kessel oder einer Porzellanschale zur Trockne und calcinirt die Masse in einem besondern Brennofen oder im Muffelofen. Das Product enthält dann aber noch immer geringe Mengen von kieselsaurem und schwefelsaurem Kali und von Chlorkalium. Setzt man zu der abgedampften Masse eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und dampft abermals ein, so scheidet sich unter Bildung von kohlensaurem Kali und unter Verflüchtigung von Ammoniak Kieselsäure als in Wasser unlöslich ab. Wird die trockne Masse mit kohlensaurem Ammoniak in Glühhitze gebracht, so entweicht schwefelsaures Ammoniak.

Zur Bereitung eines möglich schwefelsäurefreien Materials trägt man ein Gemenge von 6 Thln. reinem Salpeter mit 1 Thl. Holzkohlenpulver löffelweise in ein erhitztes gusseisernes Gefäss, wobei unter Bildung von kohlensaurem Kali ein Verpuffen eintritt, und verwendet die nicht mit Kohle vermengten Stücke im gepulverten Zustande. Nimmt man statt der Kohle auf 1—2 Thle. reinen Salpeter 1 Theil gereinigten Weinstein und lässt verpuffen, so erhält man ein Product (weisser Fluss), welches neben kohlensaurem Kali bis 10% kohlensauren Kalk und bei Anwendung höherer Temperatur Cyankalium, auch einen Ueberschuss von Salpeter enthalten kann.

Weisser Fluss.

Da das kohlensaure Kali, namentlich bei einem grösseren Aetzkaligehalt, begierig Wasser anzieht, so muss dasselbe in einem wohlverschlossenen Gefäss (Flaschen von Glas oder Steinzeug, Eisenkasten) an einem warmen Orte, z. B. auf dem Stubenofen, aufbewahrt werden.

Prüfung der Potasche.

Man prüft die Potasche auf ihre hauptsächlich wirksamen Bestandtheile, kohlensaures Kali und Aetzkali, am einfachsten nach der Methode von Fresenius und Will in ähnlicher Weise, wie bei der Prüfung des Braunsteins (§. 201) beschrieben worden. Man thut in die Flasche *A* (Taf. VII. Fig. 147) 1 Probircentner (5 Grm.) in einem lose bedeckten Porzellantiegel andauernd gelinde erhitzter Potasche, wiegt den Apparat, saugt durch *c* Luft aus und dadurch Schwefelsäure aus *B* in *A* über, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, saugt letztere durch *c* aus, indem man den Wachspfropfen von *b* nimmt, wiegt den Apparat wieder und berechnet aus dem Kohlensäureverlust den Gehalt an kohlensaurem Kali. 31,8 Thle. Kohlensäure entsprechen 100 Thln. kohlensaurem Kali. Durch das vorherige Erhitzen des Probirgutes

entfernt man die Feuchtigkeit und treibt die Kohlensäure aus etwa vorhandenem doppelt kohlensauren Kali aus.

Bei einem Aetzkaligehalt reibt man 1 Ctr. Probirgut mit 3—4 Thln. reinem Quarzsand zusammen, mengt 1/4—1/3 von dem Gewichte der Potasche kohlensaures Ammoniak hinzu, spült die Reibschale mit Sand nach, feuchtet das Gemenge mit so viel Wasser an, als es einzusaugen vermag, lässt etwas stehen und erhitzt einige Zeit gelinde, um die Feuchtigkeit auszutreiben und das Aetzkali in kohlensaures Kali umzuwandeln. Der Sand verhindert hierbei ein Spritzen und erleichtert das Ablösen der trocknen Masse aus der Porzellanschale. Erstere wird wie vorhin im FRESENIUS-WILL'schen oder in einem andern Kohlensäureapparat auf Kohlensäure geprüft und die gegen die erste Probe mehr gefundene Menge Kohlensäure entspricht dem Aetzkaligehalt. 31,8 Kohlensäure verbinden sich mit 68,2 Aetzkali zu 100 kohlensaurem Kali.

Zur Bestimmung des freien und an Kohlensäure gebundenen Kaligehaltes dienen auch volumetrische Methoden.

Soda.

b) Calcinirte Soda, $\dot{N}a\ddot{C}$ mit 58,58 $\dot{N}a$ und 41,42 $\ddot{C}$. Dieselbe wirkt ganz ähnlich, wie Potasche, nur etwas weniger energisch, namentlich als Entschwefelungsmittel, zerfliesst aber weniger, ist leichtschmelziger und billiger. Die gereinigte Soda des Handels kann neben 63 % Wasser Aetznatron, schwefelsaures, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, Schwefelnatrium, Chlornatrium, kieselsaures Natron, kohlensaures Kali, kohlensauren Kalk und Eisenoxyd enthalten; im calcinirten Zustand steigt der Gehalt an kohlensaurem Natron auf 80—90 %. Bedarf man zum Probiren eines reineren Materials, so befreit man die Soda des Handels durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Krystallisirenlassen von dem grössten Theil seines Gehaltes an Chlornatrium und schwefelsaurem Natron.

Das reinste Material erhält man, wenn man käufliches doppeltkohlensaures Natron in einem mit Baumwolle lose verstopften Glastrichter mit doppelt zusammengelegtem Filtrirpapier, dessen Ränder nach oben stehen, bedeckt und auf letzteres so lange destillirtes kaltes Wasser giebt, bis das Filtrat mit Silbersalz nicht mehr auf Chlor und mit Chlorbarium nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Der getrocknete Rückstand wird in einer Porzellanschale gelinde geglüht und gut verschlossen aufbewahrt.

Die Soda lässt sich auf ihren Gehalt an kohlensaurem Natron und Aetznatron ähnlich prüfen, wie Potasche (S. 124).

Potaschen-Sodagemenge.

c) Gemenge von 13 Thln. trockner Potasche und

10 Thln. calcinirter Soda. Dasselbe ist leichtschmelziger, als jeder seiner beiden Bestandtheile.

Aetzalkalien.

d) Aetzkali und Aetznatron, wirken energischer, als die kohlensauren Salze und kommen zuweilen für diese in Anwendung. Wegen leichter Zerfliesslichkeit müssen sie gut aufbewahrt werden.

Schwarzer Fluss.

e) Schwarzer Fluss, ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle, dadurch erhalten, dass man ein Gemenge von Salpeter mit dem 2–3fachen Weinstein (roher Fluss) nach und nach in einen mit einer glühenden Kohle versehenen erhitzten Eisen- oder Thontiegel einträgt, nach jedem Zusatz einen Deckel lose aufsetzt und wegen Entwicklung brenzlicher Stoffe unter einer gut ziehenden Esse verpuffen lässt, worauf man die noch heisse schwarze Masse (schwarzer Fluss) pulvert, siebt und wegen ihrer starken hygroskopischen Eigenschaft in einem wohlverschlossenen Gefäss aufbewahrt, wenn man es nicht vorzieht, den Fluss öfters frisch zu bereiten und dazu den rohen Fluss, der auch wohl direct zum Probiren angewandt wird, aufbewahrt zu erhalten. Bei dem Verpuffen oxydirt der Salpeter theilweise die organischen Bestandtheile des Weinsteins, wobei ein Theil des Kohlenstoffs in Kohlensäure übergeht und kohlensaures Kali bildet, während ein anderer Theil desselben bei der angewandten beschränkten Salpetermenge nicht zur Verbrennung kommt, sondern sich in höchst fein zertheiltem Zustande abscheidet und mit dem kohlensauren Kali mengt. Je nach der Reinheit der angewandten Ingredienzen (roher oder gereinigter Weinstein, raffinirter oder Rohsalpeter) enthält der schwarze Fluss mehr oder weniger schwefelsaure und Chlorverbindungen. Die Masse kann auch durch einen glühenden Eisenstab zum Verpuffen gebracht werden.

Derselbe kann als Fluss-, Entschwefelungs- und Reductionsmittel dienen, in welchem letzteren Falle die innige Beimengung der Kohle wirksamer ist, als bei einem Gemenge von Potasche oder Soda und 10—25% Kohlenstaub, während sich dagegen der schwarze Fluss durch ein in der Anwendung bequemeres Gemenge von Soda oder Potasche und Mehl (S. 113) ersetzen lässt. Ausser als Reductionsmittel wirkend, befördert der Kohlenstoff die Entschwefelung, indem er zur Umwandlung des Kalis in Kalium beiträgt, desgleichen die solvirende Wirkung dadurch, dass derselbe die Entfernung der Kohlensäure durch Kohlenoxydgasbildung beschleunigt und somit das

Kali frei macht. Dieses scheidet als starke Base die Oxyde aus, so dass sie durch Kohle leichter reducirt werden können.

Je nachdem der schwarze Fluss zu dem einen oder andern der angegebenen Zwecke verwandt werden soll, verändert man seine Zusammensetzung. Kommt es auf eine kräftige Reduction an, so nimmt man auf 1 Salpeter 3 Weinstein und erhält ein Product mit etwa 12% Kohle und 6% kohlensaurem Kalk aus dem Weinstein; bei 2½% Weinstein auf 1 Salpeter enthält er etwa 8% Kohle und 5% kohlensauren Kalk und soll hauptsächlich eine solvirende Wirkung erzielt werden, so nimmt man auf 1 Salpeter nur 2 Weinstein zur Erzielung eines Productes mit etwa 5% Kohle und 4% kohlensaurem Kalk. Zu viel ausgeschiedene Kohle macht die Masse strengflüssig.

Zur Bereitung von schwarzem Fluss für Kupferproben brauchte man z. B. im Mansfeld'schen bei Erzen mit bis 40% Kupfer 7 Thle. Weinstein, von 40—50% 8 Thle. und von 50—70% 10 Thle. Weinstein auf 4 Thle. Salpeter. Zu Agordo nimmt man bei derartigen Proben um so mehr Salpeter, je reicher das Erz an oxydirtem Eisen, z. B. bei armen Kiesen auf 10 Weinstein 7 Salpeter, bei reichen Erzen und Lechen resp. 10 und 6 und bei Cementkupfer resp. 10 und 4.

f) Weisser Fluss, auf die S. 124 angegebene Weise oder von englischen Probirern durch Verpuffen von 3 Vol. Salpeter, 2 Vol. Cremor tartari (gereinigter Weinstein) und 1 Vol. Kochsalz in einem eisernen Gefässe dargestellt, enthält neben kohlensaurem Kali mehr oder weniger Salpeter und übt also neben der solvirenden auch eine oxydirende Wirkung aus (z. B. bei der cornischen Gaarkupferprobe). Da bei Anwendung von rohem Weinstein wegen dessen verschiedenen Gehaltes an organischen Stoffen der weisse Fluss von ungleichen oxydirenden Eigenschaften ausfällt, so untersucht man ihn zuvor durch Zusammenbringen mit flüssigem Kupfer. Uebt er eine zu stark verschlackende Wirkung auf letzteres aus, ist er zu scharf, so muss man noch Weinstein zusetzen, sonst Salpeter.

Weisser Fluss.

Man kann auch direct ein Gemenge von Soda oder Potasche und Salpeter anwenden. Zwischen schwarzem und weissem Fluss liegende Gemenge von Weinstein und Salpeter (z. B. für Spurschlacken im Mansfeld'schen aus 3 Weinstein und 2 Salpeter) nennt man grauen Fluss.

g) Kalkerde, und zwar Aetzkalk, — dargestellt durch

Kalkerde.

Brennen von reinem Marmor, Löschen desselben und nochmaliges Glühen des Hydrates — und kohlensaurer Kalk, $\dot{C}a\ddot{C}$ mit 56,29 $\dot{C}a$ als Kreide oder reiner Kalkspath.

Zum Beweise der hinreichenden Reinheit dürfen solche Materialien beim Brennen ihre Farbe nicht auffallend verändern (bei einem Eisen- und Mangangehalt) und müssen sich in verdünnter Salpetersäure ohne Rückstand lösen.

Die Kalkerde dient hauptsächlich bei Schmelzungen in höheren Temperaturen als Flussmittel (Eisenprobe, cornische Kupferprobe).

Flussspath. h) Flussspath, Ca Fl mit 51,54 Ca, schmilzt bei höherer Temperatur, als im Muffelofen erreicht werden kann, und setzt sich mit Kieselsäure in der Weise um, dass kieselsaurer Kalk entsteht und Kieselfluorwasserstoff entweicht, so dass derselbe besonders für quarzreiche Substanzen (z. B. Eisensteine) ein sehr geeigneter Zuschlag ist, weil er weniger Schlacke erzeugt, als Kalk.

Auch giebt er mit phosphorsaurem Kalk, Schwerspath und namentlich mit Gyps in gewissen Verhältnissen zusammen erhitzt, leichter schmelzbare Verbindungen.

Man sucht vom natürlichen Flussspath möglichst reine, von Quarz und Schwefelmetallen freie Stücke aus, pulvert dieselben und siebt.

Bleiglätte. i) Bleiglätte, Mennige oder Bleiweiss (S. 119) schmelzen mit Kieselsäure und Silicaten leicht zu Gläsern und geben mit den meisten Metalloxyden ($\dot{F}e$, $\dot{C}u$, $\dddot{S}b$, $\ddot{S}n$, $\dot{Z}n$) mehr oder weniger leichtschmelzbare Verbindungen. Ohne chemische Verbindungen zu bilden, schmilzt Bleioxyd in allen Verhältnissen mit ätzenden und kohlensauren Alkalien zusammen. Erden und manche von deren Salzen (z. B. schwefelsaure Kalk- und Baryterde, Flussspath, phosphorsaurer Kalk) kommen nur mit einer grösseren Menge Glätte in mussigen Fluss oder nur zum Erweichen, indem jene Stoffe darin suspendirt bleiben und die Flüssigkeit vermindern.

Eisenoxyd. k) Eisenoxyd, $\dddot{F}e$ mit 69,3 Fe oder Eisenhammerschlag, $\dot{F}e^6 \dddot{F}e$ mit 75,68 % Fe, z. B. als kräftiges Solvirungsmittel bei Kupferproben angewandt, um eine Verschlackung von Kupfer zu vermeiden.

Entschwefelnde Zuschläge. **§. 59. Präcipitirende oder entschwefelnde Zuschläge.** Zur Abscheidung der Radicale aus den Schwefelmetallen, z. B. bei Blei-, Silber-, Wismuth- und Antimonproben, wendet man, abgesehen von der atmosphärischen Luft bei Röstprozessen, an:

Eisen. 1) Eisen, theils in Form von 4—5 Mm. dicken und 6—9 Mm. langen Drahtstücken von 10—40 Probirpfd. (0,5—2 Gramm) Gewicht (Blei-, Wismuthproben), theils in dünneren leichtern Stiften von 5—20 Pfd. (0,25—1 Gramm) Gewicht (z. B. bei Nickel- und Kobaltproben zur Abscheidung von Blei und Wismuth), theils als Eisenfeile (Zinkblende-, Antimon- und Quecksilberproben). Ausser entschwefelnd wirkt metallisches Eisen auch reducirend, z. B. auf Blei-, Wismuth- und Kupferoxyd, Blei- und Zinksilicat etc.

Man erhält die Drahtstücke entweder durch Absägen oder indem man den Draht auf eine in einen Schraubstock gespannte scharfe Schneide legt und mit dem Hammer darauf schlägt.

Blutlaugensalz. 2) Entwässertes Blutlaugensalz, 2 K Cy + Fe Cy, scheidet beim Zusammenschmelzen mit Potasche oder Soda im Probirgefäss feinzertheiltes, kräftig entschwefelnd wirkendes Eisen ab und es bildet sich Cyankalium, welches Schwefelmetalle und besonders die zum Cyan weniger verwandten (Pb, Bi, Sb, As, Sn) unter Bildung von Schwefelcyankalium zerlegt. Das Entwässern des Salzes geschieht unter Umrühren bei gelinder Temperatur.

Cyankalium. 3) Cyankalium (S. 114) wird, wegen der unter 2) angegebenen Wirkung, wohl gemeinschaftlich mit Blutlaugensalz angewandt. Da die Reactionen schon bei niedriger Temperatur damit vorgehen, so entsteht bei flüchtigen Metallen (Antimon, Zinn, Blei) weniger Metallverlust.

Bleiglätte. 4) Bleiglätte wirkt in der S. 119 angegebenen Weise auf Schwefelmetalle zerlegend ein, wobei aber mit dem Bleioxyd sich verbindende Metalloxyde, sowie Kieselsäure dessen Wirkung schwächen.

Alkalien. 5) Aetzende und kohlensaure Alkalien (S. 122) geben, und zwar erstere energischer als letztere, Sauerstoff an den Schwefel unter Bildung von schwefligsaurem, unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Alkali ab und das entstandene Alkalimetall nimmt eine andere Menge Schwefel aus dem Sulfuret unter Abscheidung von Metall auf. Ein Zusatz von Kohle, z. B. im schwarzen Fluss, begünstigt die Wirkung (S. 126). Die Zersetzung findet entweder vollständig unter Verflüchtigung des betreffenden Metalles statt (Zinnober, Zinkblende) oder bei fixen Metallen wegen Bildung von Schwefelsalzen (z. B. $\dot{K}\,\dot{P}b, \dot{K}\,\ddot{S}b$ etc.) nur theilweise (z. B. Bleiglanz, Schwefelantimon), und zwar um

so mehr, je grösser der Ueberschuss an Alkali und je höher die Schmelztemperatur. Ein Zusatz von Kohle (S. 129) oder Eisen erhöht die Wirkung. Schwefelkupfer wird bei Abwesenheit von Kohle von kohlensaurem Alkali fast gar nicht zerlegt, von Aetznatron ohne solche theilweise, indem sich $\dot{Na}\bar{S}$, $\dot{Na}\dot{Cu}$ und metallisches Cu bilden. Schwefelmetalle mit leicht oxydirbarem Radical geben kein Metall, sondern nur Oxyd, indem ersteres, z. B. Eisen, von dem Sauerstoff des Alkalis und der Kohlensäure oxydirt wird.

Potasche wirkt für sich als Entschwefelungsmittel kräftiger, als Soda, einmal wegen des electro-positiveren Verhaltens, dann wohl wegen eines grössern Gehaltes an Aetzkali.

Salpeter.

5) Salpeter wirkt in der S. 114 angeführten Weise als Entschwefelungsmittel.

Schwefelmetalle mit schwerer oxydirbarer Basis geben bei der richtigen Salpetermenge unter Bildung von Schwefelsäure Metalle (Silber, Kupfer, Blei), bei einem Ueberschuss an Salpeter Oxyde (Kupferoxydul, Bleioxyd); bei leicht oxydirbarer Basis theilt sich der Sauerstoff des Salpeters zwischen die beiden Bestandtheile eines Antheils der Schwefelmetalle.

Concentrirende Zuschläge.

§. 60. Concentrirende Zuschläge. Dieselben bezwecken die Ansammlung der zu bestimmenden Metalle vor ihrer völligen Ausscheidung in einem anderen Metalle oder in einer Metallverbindung (Schwefel-, Antimon-, Arsenmetall) zur möglichsten Vermeidung mechanischer oder chemischer Verluste (Kupferprobe) oder zur Herstellung für die Abscheidung des Metalles geeigneter Verbindungen (Kobalt-Nickelprobe, Ansiedeprobe).

Antimon.

1) Antimon, möglichst rein, in pulverförmigem Zustande. Dasselbe dient z. B. beim Schmelzen gerösteter Kupfererze zur Ansammlung des Kupfers in einem leichtflüssigen Korn und zum Schutz des Kupfers beim Gaaren gegen Verschlackung. Von den im Antimon vorkommenden Verunreinigungen sind hierbei Blei und Eisen unschädlich, Kupfer und Schwefel aber störend.

Statt metallischen Antimons wendet man auch wohl neben Reductionsmitteln Antimonoxyd an.

Arsen.

2) Arsen, als käuflicher gepulverter Fliegenstein, welcher von feuerbeständigen Körpern (Silber, Eisen, Kupfer etc.) und von Schwefel (als Arsenkies) frei sein, sich also in einer einseitig geschlossenen Glasröhre vollständig verflüchtigen muss. Bleibt hierbei ein grösserer Rückstand, so bedarfs einer noch-

maligen Sublimation des Arsens in einem hessischen Tiegel mit einem bei lutirten Fugen darauf gesetztem anderen Tiegel.

Das Arsen dient in ähnlicher Weise, wie Antimon, als Ansammlungsmittel für Kupfer, meist aber bei Kobalt- und Nickelproben zur Herstellung constant zusammen gesetzter Arsenmetalle, welche durch Borax oder Phosphorsalz nach einander verschlackt werden. Ein Schwefelgehalt des Arsens bewirkt dabei unter lebhaftem Sprühen (Feuerwerk) und Wegschleudern kleiner Theile die Entwicklung von schwefliger Säure.

Blei.

3) Blei, möglichst frei von Gold, Silber, Antimon, Arsen, Kupfer und Schwefel, wie sich dasselbe durch Pattinsoniren als Probirblei mit höchstens 0,5 Pfdthl. oder Quint Silber in 100 Centnern erzielen lässt (Oberharzer und Freiberger Probirblei). Auch durch Schmelzen von Bleiweiss oder Bleizucker mit Potasche und Mehl erhält man ein für die meisten Zwecke hinreichend silberfreies, reines Blei, wie es im Handel seltener, z. B. als Villacher Blei, vorkommt, welches letztere äusserst selten nur Spuren von Silber enthält.

Man bestimmt in solchem silberarmen Probirblei den Silbergehalt sicherer als durch Ansieden, Concentriren und Abtreiben eines Königs, wenn man direct mehrere Proben theilweise abtreibt und den flüssigen Inhalt zusammenschüttet, bis sich Alles in einer Capelle befindet.

Steht nur ein gold- oder silberhaltiges Blei zu Gebote, so muss man eine der bei der Probe anzuwendenden gleiche Menge Blei (Bleischwere) auf Silber oder güldisches Silber probiren und das dabei erfolgende Korn beim Wägen der Hauptprobe zu den Gewichten legen.

Das Blei dient hauptsächlich als Ansammlungsmittel für Metalle (Gold, Silber, Kupfer), von denen sich dasselbe dann durch Oxydationsprozesse (Abtreiben, Gaarmachen) wieder entfernen lässt. Man wendet dasselbe entweder in kleinen Stücken an, welche man von dünnen Stangen (Stangenblei) abschneidet oder welche in Kugel- oder Halbkugelformen von verschiedenen Gewichten vorhanden sind (Feinproben), oder in gekörntem Zustande (Kornblei), seltener als Folie. Kornblei wird auf die Weise erhalten, dass man 1—2 Pfund Blei bei niedriger Temperatur einschmilzt, dasselbe abschäumt, kurz vor seiner Erstarrung auf einen mit Kreide ausgestrichenen Holztrog giesst und diesen bald hin und her schüttelt, bald demselben eine schwenkende Bewegung giebt, bei welcher die breiige Masse in die Höhe geworfen wird und in eckigen Körnern von verschiedener Grösse

zurückfällt, die man durch Sieben separirt. Auch kann man Blei von dem bezeichneten Flüssigkeitsgrade in einer grossen hölzernen Büchse schütteln.

Auf nassem Wege lässt sich feinzertheiltes Blei durch Fällen desselben aus Bleizuckerlösung mittelst Zinks, Auswaschen des von Zeit zu Zeit vom Zink abgestrichenen Bleies, Trocknen zwischen Fliesspapier, Zerreiben und Sieben erhalten.

Silberfreies Kornblei kann man bei Ansiedeproben bequemer, statt dasselbe abzuwägen, in Löffeln von bestimmtem Inhalte (S. 108) abmessen, nicht aber silberhaltiges Blei, welches abzuwägen ist.

Bleiglätte.

4) Bleiglätte (S. 119), Bleiweiss (S. 120) und Bleizucker, letzterer mit 56,7 $\dot{P}b$, 27,1 $\bar{A}$ und 14,2 $\dot{H}$. Als Surrogate für Blei wendet man bei Tiegelschmelzungen wohl die bezeichneten Substanzen mit einem Reductionsmittel an, wo dann das sehr fein ausgeschiedene Blei gewisse Metalle (Gold, Silber) sehr vollständig aufnimmt, sodass ein derartiges Tiegelschmelzen mit grösseren Quantitäten Probirgut, namentlich eines ungleichmässiger zusammengesetzten, genauere Resultate geben kann (z. B. bei Gold- und Silbergekrätz), als Ansiedeproben. Die genannten Substanzen müssen entweder hinreichend gold- und silberfrei oder ihr Gold- und Silbergehalt bekannt sein. Bleiweiss und Bleizucker sind meist hinreichend silberfrei; PETTENKOFER [1]) fand in letzterem durchschnittlich nur 0,044 Loth Silber im Ctr. =0,0014 %.

Derselbe zieht den Bleizucker der Glätte und dem Bleiweiss um deswillen vor, weil er beim Schmelzen das Probirgut durchdringt und das durch den Kohlen- und Wasserstoff der Essigsäure reducirte und in statu nascenti äusserst feinvertheilte Blei vollständiger einwirkt, als in irgend einem andern Zustande.

Der käufliche Bleizucker wird auf die Weise vorbereitet, dass man ihn so lange im geschmolzenen Zustande erhält, bis das Aufblähen aufgehört hat und er wieder fest geworden ist, in welchem Zustande er 66—70 % $\dot{P}b$, 28—30 % $\bar{A}$ und 1—4 % $\dot{H}$ enthält.

MALAGUTI und DUROCHER bereiten sich aus Bleizucker auf die Weise ein fast silberfreies Bleioxyd, dass sie denselben glühen, die geglühte Masse auf eine rothglühend gemachte Eisenplatte ausgiessen und dieselbe unter Zusatz von Salpetersäure calciniren, um reducirtes Blei in Oxyd zu verwandeln.

Gold.

5) Gold. Dasselbe ist entweder nach dem Abtreiben mit Blei schon hinreichend rein (z. B. für Nickelproben) oder muss chemisch rein dargestellt werden.

---

1) Polyt. Centr. 1846. S. 514. Bgwfd. XI, 49.

Dieses geschieht auf die Weise, dass man kupferfreies, schon möglichst feines, nöthigenfalls mit Blei abgetriebenes Gold (Ducaten, Zechinen, feine Röllchen) dünn ausplattet und durch Königswasser (2 Salzsäure und 1 Salpetersäure mit einer gleichen Menge destillirten Wassers verdünnt) mit der Vorsicht in der Kälte (um eine Auflösung von Chlorsilber thunlichst zu vermeiden) während mehrerer Tage löst, dass nach beendigter Lösung kein Königswasser überschüssig bleibt, weshalb man dasselbe nach und nach so oft zusetzt, als seine Einwirkung aufs Gold nachgelassen hat. Man filtrirt, verdünnt, da ein vorheriges Verdampfen der freien Säure im Wasserbade bei obigem Löseverfahren selten nöthig ist, das Filtrat mit dem Mehrfachen destillirten Wasser, lässt zum etwaigen Absetzen von Chlorsilber noch mehrere Tage stehen, filtrirt bei entstandenem Absatz abermals, verdünnt das Filtrat noch stark mit destillirtem Wasser, fügt frisch bereitete filtrirte Eisenvitriollösung so lange hinzu, bis kein Niederschlag von Gold mehr erscheint, lässt die Flüssigkeit einige Zeit an einem warmen Orte zur Vollendung der Fällung stehen, zieht die Flüssigkeit mit einem Heber ab, digerirt das Fällgold in einer Porzellanschale mit verdünnter Salzsäure zur Auflösung eines etwa vorhandenen Eisen- und Kupfergehaltes, wäscht dasselbe gehörig aus und schmilzt es nach dem Trocknen mit etwas Borax und Salpeter in einem reinen Thontiegel zu einem Regulus. Bei Anwendung von unreinerem Gold zum Auflösen muss die Operation nöthigenfalls wiederholt werden.

Silber.

6) Silber. Dieses genügt entweder in der beim Abtreiben mit Blei erlangten Reinheit (z. B. als Ansammlungsmittel bei Bleiproben, bei Goldproben, wenn es nicht über 2 Tausendtheile Blei und Kupfer enthält und frei von Gold ist), oder es bedarf der höchsten Reinheit (z. B. bei der Gay-Lussac'schen Probe).

Nach Mulder [1]) wird chemisch reines Silber erzeugt durch Auflösen von Brandsilber in reiner Salpetersäure, Verdünnung der Lösung mit Wasser und Stehenlassen während einiger Zeit, wobei sich ein Gehalt an Gold, Zinn und Antimon absetzt, Filtriren durch ein doppeltes Filter, Fällen des Silbers im Filtrat durch reine Salzsäure (nicht Kochsalz), wobei sich in dem entstehenden Königswasser fremde Metalle (Eisen, Kupfer, Blei, Quecksilber, Wismuth, Palladium, Platin) lösen, Chlorsilber aber niedergeschlagen wird; mehrmaliges Auskochen des Chlorsilbers mit verdünnter Salzsäure, jedesmaliges Auswaschen mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, Zusammenmengen des noch feuchten Chlorsilbers mit reinem kohlensauren Natron und reinem Salpeter (auf 3 Thle. Chlorsilber $1\frac{1}{2}$ Thl. trockne Soda und $\frac{1}{4}$ dieses Gemenges Salpeter, letzterer zur Entfernung eines aus den Reductionsmitteln, dem Tiegel oder der Giessform herrührenden Eisengehaltes), Trocknen des Gemenges unter stetem Umrühren in einer Porzellanschale, allmäliges Erhitzen in einem bedeckten Porzellantiegel bis zum Schmelzen, Zerschlagen des erkalteten Tiegels zur Erhaltung eines Königs oder Ausgiessen des flüssigen Silbers in eine Form aus Pfeifenerde oder Granuliren, Erwärmen der erhaltenen Barren in verdünnter Schwefelsäure oder Scheuern derselben mit Sand und Abspülen mit Wasser, sowie Ausplatten im getrockneten Zu-

1) Mulder, die Silberprobirmethode. Deutsch von Grimm. Leipzig 1859. S 262.

stande zu dünnen schmalen Streifen und Zerschneiden derselben, wobei eine Verunreinigung von Eisen durch die eisernen Instrumente zu vermeiden ist. Granalien mussen auch mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, abgewaschen getrocknet und geglüht werden. Sie lassen sich jedoch, wenn sie oberflächlich angelaufen sind, auf mechanischem Wege weniger leicht reinigen, als Silberzaine und Streifen.

In der Pariser Münze wird kupferhaltiges Silber in Salpetersäure aufgelöst, mit destillirtem Wasser verdünnt, zur Abscheidung des Goldes filtrirt, das Filtrat mit 8—10 Quart Wasser versetzt, unter Umrühren Salzsäure hinzugefügt, der Niederschlag mit Flusswasser völlig ausgewaschen, getrocknet und mit Kreide und Kohle reducirt. Auf 100 Chlorsilber rechnet man 70 Kreide und 4 Holzkohle.

Schwefelkies.

7) Schwefelkies, $\overset{\prime\prime}{Fe}$, mit 46,61 Fe und 53,39 S, muss kupferfrei sein, da er hauptsächlich als Zuschlag bei schwefelarmen Kupfererzen verwandt wird. Seinen Gehalt an Einfachschwefeleisen erfährt man durch die Lechprobe (§. 199). Zu demselben Zwecke wendet man auch

Schwefel.

8) Schwefel als zerstossenen Stangenschwefel oder als Schwefelblüthe an.

Wirkungsweise.

§. 61. Zersetzend-verflüchtigende Zuschläge. Dieselben zerlegen entweder schädliche, feuerbeständige Substanzen in flüchtige (Kohle) oder verbinden sich mit denselben zu Gasen oder Dämpfen (kohlensaures Ammoniak, Kochsalz), sei es bei Röst- oder Schmelzprozessen.

Kohlensaures Ammoniak.

1) Kohlensaures Ammoniak, $2\dot{N}H^4, 3\ddot{C}$ mit 44,1 Ammoniak und 55,9 Kohlensäure, zerlegt in der Glühhitze beim Rösten (S. 30) gebildete schwefelsaure Salze unter Verflüchtigung von schwefelsaurem Ammoniak, wobei man den, das in einer gusseisernen (nicht messingnen) Schale zusammengeriebene Material enthaltenden Röstscherben so lange mit einem andern Scherben bedeckt hält, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr zeigt. Auch schwefelsaures Blei- und Wismuthoxyd werden von dem Reagens fast vollständig zerlegt. Dasselbe muss im gepulverten Zustande in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden.

Kohle.

2) Kohle (S. 112) und Graphit (S. 112) zerlegen beim Glühen mit gerösteten Substanzen schwefel-, arsen- und antimonsaure Salze, wobei sich die desoxydirten Säuren verflüchtigen (S. 29).

Kochsalz.

3) Kochsalz, NaCl mit 39,66 Na und 60,34 Cl, beim Gaarmachen des Schwarzkupfers nach der cornischen Methode zur Verflüchtigung von Antimon, Arsen etc. als Chlormetalle angewandt.

§. 62. Luftabschliessende Zuschläge (Deckmittel). Dieselben sollen zunächst die Luft vom Schmelzgut abhalten, nehmen aber an dessen Zersetzung meist mehr oder weniger Antheil und wirken auch wohl, wenn sie dünnflüssig geworden, mechanisch zum Niederspülen an den Wänden haftender Metallkörnchen.

Wirkungsweise.

Kochsalz.

1) Kochsalz, (S. 134) dient sehr häufig bei Tiegelschmelzungen als Decke, schmilzt gewöhnlich leichter (schon bei gewöhnlicher Rothglühhitze), als das Probirgut, erschwert dadurch den Luftzutritt zu demselben, hält von den aufsteigenden Gasarten mechanisch fortgerissene Metalltheilchen zurück und nimmt beim Niedersinken Metalltheilchen von den Gefässwänden weg, welche beim Aufblähen des Schmelzgutes daran hängen geblieben sind.

Dabei ist das in höherer Temperatur stark verdampfende Kochsalz nicht immer ohne Einfluss auf das Schmelzgut. Nach Plattner[1]) schmilzt dasselbe z. B. schon bei Dunkelrothgluth mit schwefelsaurem Blei- und Zinkoxyd zusammen und giebt Dämpfe von Chlorblei und Chlorzink, während freies Blei- und Zinkoxyd davon nicht angegriffen werden, wohl aber Antimonoxyd und Antimonsäure unter Bildung von dampfförmigem Chlorantimon. Schwefelsaures Kupferoxyd schmilzt unter Entlassung von flüchtigem Kupferchlorid mit Kochsalz bei Dunkelrothgluth zu einer undurchsichtigen Masse zusammen, ersteres zerlegt sich aber bei höherer Temperatur in weniger flüchtiges Kupferchlorür unter Entwicklung von Chlor. Durch Einwirkung anderer Gase kann oberflächlich rothfarbenes Kupferoxydul entstehen. Schwefelnatrium hat eine ähnliche Farbe und kann sich auch bilden.

Man bedarf des Kochsalzes von verschiedenem Grade der Reinheit. Für die meisten Proben genügt gewöhnliches Küchen- oder Steinsalz, neben mechanisch eingeschlossenem Wasser mit einem Gehalt an schwefelsauren Salzen (Gyps, schwefelsaure Magnesia etc.), Chlorcalcium und Chlormagnesium, welche letzteren dasselbe hygroskopisch machen. Es wird in einem Salzbrenner (S. 108) so lange bei dunkler Rothgluth erhitzt, bis das Zerknistern (Verkrachen) in Folge mechanisch eingeschlossenen Wassers zwischen den Krystallflächen aufgehört hat, worauf man dasselbe zerreibt und als verknistertes oder verkrachtes Kochsalz trocken aufbewahrt. Wegen theilweiser Zerstörung des Chlormagnesiums ist es weniger geneigt, als vorher, Feuchtigkeit aufzunehmen.

Sind schwefelsaure Salze im Kochsalz schädlich, z. B. bei Kupferproben, so versetzt man eine Lösung desselben so lange mit Chlorbarium, bis eine abfiltrirte Probe damit keinen Niederschlag mehr giebt. Man filtrirt,

---

1) B. u. h. Ztg. 1854. S. 126.

dampft das Filtrat zur Trockne und erhält ein Material, dessen Gehalt an Chlorbarium bei Schmelzproben nicht schadet. Soll letzteres entfernt werden, so setzt man kohlensaures Natron bis zur schwaeh alkalischen Reaction zu. kocht, filtrirt. fügt zum Filtrat bis zur schwach sauren Reaction Salzsäure, dampft gelinde ein bis zur schwachen Salzhaut, lässt krystallisiren, wäscht die Krystalle in einem Trichter aus, trocknet auf Fliesspapier und erhitzt das zerriebene Salz zur Austreibung des Wassers. — Ein reines Product erfolgt auch, wenn man Kochsalzlösung mit einem geringen Ueberschuss von Barytwasser versetzt, so dass rothes Lakmuspapier gebläut wird, filtrirt, beinahe zur Trockne dampft, das von der Mutterlauge getrennte und. abgewaschene Salz nochmals in möglichst wenig Wasser löst, filtrirt und das Kochsalz in einer Porzellanschale an einem warmen Orte auskrystallisiren lässt. Die getrockneten und zerriebenen Krystalle werden stark getrocknet und in einem gut schliessenden Gefässe aufbewahrt. Durch das Barytwasser werden Schwefelsäure und Magnesia gefällt, durch das Eindampfen der Ueberschuss von Baryt und der von ihm in Freiheit gesetzte Kalk als kohlensaure Verbindungen abgeschieden, und das gereinigte Salz enthält nur Spuren von Chlorbarium.

Vollständig durchscheinende Stücke Steinsalz sind meist hinreichend rein, trübe enthalten gewöhnlich Gyps.

Das reinste Kochsalz enthält man, wenn man reine Soda mit Salzsäure schwach übersättigt, filtrirt, das Filtrat zur Krystallisation verdampft und die Krystalle abgewaschen, gelöst. nochmals eingedampft und die neuen Krystalle geglüht oder bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen werden.

Glas.

2) Glas (S. 120), z. B. bei Brennmaterialproben.

Eisenhohofenschlacken.

3) Eisenhohofenschlacken, z. B. bei Zinkproben. Man wählt gern graue oder ins Violette scheinende Holzkohlenofenschlacken aus, welche sich in ihrer Zusammensetzung dem Bisilicat von Kalk- und Thonerde (S. 24) nähern.

---

2. Kapitel.

Reagentien auf nassem Wege.

Wirkungsweise.

§. 63. Allgemeines. Die hierher gehörigen Reagentien dienen zum Auflösen des Probirgutes und von Niederschlägen, zum Fällen, zum Sättigen, zu Oxydationen und Reductionen etc., und zwar sind sie entweder dieselben für dokimastische gewichts- und massanalytische Proben oder verschieden bei verschiedenem Grade der Reinheit. Die hauptsächlichsten sollen im Nachstehenden aufgeführt werden.

A. Reagentien zu gewichtsanalytischen Proben.

§. 64. Säuren und sonstige Lösungsmittel etc. Man braucht: Lösungsmittel.

1) Salpetersäure, $\ddot{N}\dot{H}$, und zwar verwendet man Salpetersäure.

a) Rohe Salpetersäure von etwa 1,36 spec. Gew., gelb gefärbt und verunreinigt durch Chlor, Schwefelsäure, salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Eisen etc., z. B. bei der schwedischen Kupferprobe anwendbar.

b) Reine Salpetersäure von 1,2—1,3 spec. Gew., farblos, ohne Rückstand verdampfend, nicht trübbar durch salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium, nachdem sie vorher mit destillirtem Wasser verdünnt worden. Für Goldproben muss die Säure frei von Schwefelsäure, salpetriger Säure und Chlor sein.

Erstere vermehrt den Rückhalt des Silbers beim Golde wahrscheinlich durch Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd bei nicht ganz bleifreiem Zusatzsilber; die salpetrige Säure trägt zur Auflösung von Gold neben Silber und Chlor zur Goldlösung und Verunreinigung der Goldröllchen mit Chlorsilber bei. Die salpetrige Säure lässt sich durch ein leichtes Aufkochen der Säure in einem passenden Gefässe entfernen, ein Chlorgehalt am besten dadurch, dass man Säure von 1,4 — 1,44 specif. Gew. mit doppelt chromsaurem Kali destillirt. Durch letzteres wird die vorhandene Salzsäure alsbald in Chlor verwandelt, welches gleich zu Anfang fortgeht. Sobald durch Silbersalz in der abtröpfelnden Säure keine Chlorreaction mehr erfolgt, legt man ein reines Gefäss vor und setzt die Destillation fast bis zur Trockne fort. Zuweilen genügt es, die Säure mit einigen Tropfen salpetersaurem Silberoxyd zu versetzen, nach mehrtägigem Absetzen des Chlorsilbers im Dunkeln die klare Flüssigkeit abzuziehen und, z. B. bei Goldproben, mit einem nicht schädlichen Silbergehalt zu verwenden. Wollte man solche, noch etwas Chlorsilber enthaltende Säure destilliren, so entwickelt sich während der ganzen Dauer der Destillation Chlor, indem sich Chlorsilber mit kochender Salpetersäure in Chlorgas und salpetersaures Silberoxyd umsetzt. Man bestimmt die Dichtigkeit der Säure entweder mittelst eines BEAUME'schen Aräometers oder ihren Gehalt an wasserfreier Säure durch eine volumetrische Sättigungsanalyse.

2) Salzsäure, ClH, und zwar: Salzsäure.

a) Rohe Salzsäure von 1,19 spec. Gew., von Eisenchlorid gelb gefärbt, auch Chlor, schweflige Säure und Schwefelsäure enthaltend.

b) Reine Salzsäure von 1,104 spec. Gew., farblos, ohne Rückstand verdampfend, weder direct, noch nach vorherigem Aufkochen mit Salpetersäure durch Chlorbariumlösung zu trüben (Schwefelsäure und schweflige Säure), ohne Indigolösung zu entfärben oder Goldplättchen aufzulösen (Chlor, Salpetersäure)

und ohne Reaction auf Eisenoxyd bei Zusatz von Rhodankalium (§. 69, 3).

Königswasser. 3) Königswasser (Salpetersalzsäure), durch Zusammenmischen von 3—4 Thln. concentrirter Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure dargestellt, wobei chlorsalpetrige Säure (NO_2Cl) und Chloruntersalpetersäure (NO_2Cl_2) neben freiem Chlor entstehen [$2(NO_5 + 3HCl) = NO_2Cl + 2Cl + 3HO$ und $NO_2Cl_2 + Cl + 3HO$]. Das Königswasser wirkt kräftiger auflösend auf Metalle, als jeder seiner Bestandtheile wegen des Gehaltes an freiem Chlor und der leichten Zersetzbarkeit jener beiden Säuren, welche Chlor an die Metalle abgeben und Chloride erzeugen, z. B. Gold- und Platinchlorid.

Englische Schwefelsäure. 4) Englische Schwefelsäure, $\dddot{S}\dot{H}$, von 1,85 spec. Gew. und einem Siedepunct von 325° C., im gewöhnlichen käuflichen Zustande mit einem Gehalt an salpetriger oder Salpetersäure (Rothfärbung einer Eisenvitriollösung), Arsen (im MARS'schen Apparat zu erkennen), Blei, Eisenoxyd und Kalk (Trübung bei Zusatz von 4—5 Thln. Alkohol, Fällung von Schwefelmetallen durch Schwefelwasserstoffgas). Reine Säure ist farblos, verdampft ohne Rückstand und giebt keine Reaction mit den angeführten Reagentien.

Essigsäure. 5) Essigsäure, $C_4H_3O_3$, HO, von 1,04 spec. Gew. In reinem Zustande verdampft sie ohne Rückstand, giebt keine Reactionen mit Schwefelwasserstoff, Silber- und Barytlösung oder mit Schwefelammonium nach vorherigem Neutralisiren und entfärbt beim Erhitzen damit Indigolösung nicht.

Alkohol. 6) Alkohol von verschiedener Grädigkeit und destillirtes Wasser.

Schwefelwasserstoff. 7) Schwefelwasserstoff, SH, mittelst Schwefeleisens und verdünnter Schwefelsäure in dem S. 96 angegebenen Apparate dargestellt. Das Schwefeleisen erhält man durch portionenweises Eintragen eines innigen Gemenges von 21 Thln. Schwefelblumen und 30 Thln. Eisenfeile in einen rothglühenden Schmelztiegel im Windofen.

Basen u. Salze.

§. 65. Basen und Salze.

Aetzammoniak. 1) Aetzammoniak, $N\dot{H}^4$, von 0,96 spec. Gew. mit 10% Ammoniak.

Kohlens. Ammoniak. 2) Kohlensaures Ammoniak (S. 134), gemeinschaftlich mit Aetzammoniak, im Verhältniss von 1 : 3, z. B. zum Fällen und Auflösen von Zinkoxyd.

3) Chlorsaures Kali, $\dot{K}\ddot{\bar{Cl}}$ mit 38,49 $\dot{K}$ und 61,51 $\ddot{\bar{Cl}}$, gemeinschaftlich mit Salzsäure zum Auflösen von Schwefelmetallen, wenn Salpetersäure wegen schwieriger Entfernung ihres Ueberschusses zu vermeiden ist; auch sonst als Oxydationsmittel namentlich des Eisenoxyduls, z. B. bei der FUCHS'schen Eisenprobe. — Chlors. Kali.

4) Eisenvitriol, $\dot{Fe}\ddot{\bar{S}} + 7\dot{H}$ mit 25,9 $\dot{Fe}$ (20,1 Fe), 28,8 $\ddot{\bar{S}}$ und 45,3 $\dot{H}$, muss frei von Eisenoxydsalz sein (z. B. bei der Braunsteinprobe), sich also ohne Zurücklassung von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd mit blassgrüner Farbe in Wasser lösen. — Eisenvitriol.

Ein zur höheren Oxydation weniger geneigtes Präparat erhält man durch Auflösen von Eisenfeile in Schwefelsäure, so dass ein Ueberschuss von Eisen bleibt, Zumischen von Alkohol zur warmen Lösung, so lange noch eine Fällung entsteht, starkes Umrühren, Auswaschen des krystallinischen Pulvers auf dem Filter mit Weingeist, Trocknen auf Fliesspapier an der Luft bis zum Verschwinden des Weingeistgeruches und Aufbewahren in einem wohl verschlossenen Glase.

5) Unterschwefligsaures Natron, $\dot{Na}\ddot{S}$ mit 39,2 $\dot{Na}$ und 60,8 $\ddot{S}$ (40,5 S), fällt aus sauren Lösungen dieselben Metalle als Schwefelmetalle aus, wie Schwefelwasserstoff, (Kupfer, Blei, Antimon, Arsen etc.), nicht aber Nickel, Kobalt, Mangan, Zink etc., und wird hauptsächlich bei Kupferproben angewandt. Das Salz des Handels enthält gewöhnlich schwefelsaures Natron und Chlornatrium, welche meist die Reactionen nicht beeinträchtigen. — Unterschwefligs. Natron.

6) Schwefelnatrium mit 59 Na und 41 S. — Schwefelnatrium.

Zur Darstellung von Schwefelnatrium behuf Ausziehung von Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelarsen (bei der schwedischen Kupferprobe) glüht man 1 Thl. Glaubersalz mit ½ Thl. Holzkohlenpulver oder Mehl, laugt aus und löst in dem Einfach-Schwefelnatrium Schwefelblumen auf, um eine höhere, kräftiger lösend wirkende Schwefelungsstufe zu erhalten.

§. 66. Metalle. Dieselben dienen entweder zur theilweisen oder zur vollständigen Reduction anderer Metalle aus Sauerstoff- oder Chlorverbindungen. — Metalle.

1) Eisen, zur Präcipitation von Kupfer in Gestalt von 30—50 Mm. langen und 2—3 Mm. dicken blanken Drahtstiften oder als Pulver angewandt. Nach WINKLER[1]) stellt man ein wirksames Eisenpulver dadurch her, dass man 11 Thle. Blutlaugensalz gut entwässert, mit 4 Thln. Eisenoxyd und 3 Thln. entwässertem kohlensauren Kali innig mengt, bis zum Nach- — Eisen.

1) B. u. h. Ztg. 1863. S. 348.

lassen der Gasentwicklung glüht, die Masse mit heissem Wasser auswäscht, bis das Filtrat Silberlösung nicht mehr trübt, und dann das Pulver trocknet. Aus Lösungen von Kupfer und Nickel fällt das Eisenpulver in der Kälte nur Kupfer, in der Wärme auch etwas Nickel. — Feiner Claviersaitendraht dient bei der Massanalyse zur Bestimmung des Titers von Chamäleon.

Die nachstehende Tabelle zeigt in den verticalen Linien die reducirbaren, in den horizontalen die reducirenden Metalle. + bezeichnet die Reducirbarkeit, — das indifferente Verhalten.

	Au	Pt	Ag	Hg	As	Sb	Cu	Bi	Pb	Sn	Fe	Ni	Cd
Zn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—
Fe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Sn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Pb	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Co	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Cu	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
Bi	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
As	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	+	+	+										
Ag	+	+											

Zink.

2) **Zink.** Dasselbe dient in Granalienform statt des Eisens zum Fällen von Kupfer, fällt aber schon in der Kälte etwa vorhandenes Nickel in Etwas mit. Dasselbe muss zu diesem Zwecke frei von Metallen (Kupfer, Blei etc.) sein, welche, in verdünnten Säuren unlöslich, das Kupfer verunreinigen. — In der Massanalyse reducirt man mittelst Zinks Eisenoxyd zu Oxydul (MARGUERITTE'sche Eisenprobe) und es ist dabei ein Eisengehalt desselben schädlich.

Man erhält für beide Zwecke ein hinreichend reines Material, wenn man gutes schlesisches oder altenberger Zink in einer Retorte aus hessischem Thon im Gebläseofen so stark erhitzt, dass dasselbe überdestillirt und aus dem mit einem Thonpfeifenstiel öfters aufzustockelnden Retortenhals in ein Gefäss mit Wasser tröpfelt. Der Siedepunct des Zinkes liegt etwa bei 1040 ° C. Ein eisenfreies Zink giebt in Schwefelsäure gelöst mit Chamäleonlösung gleich eine rothe Färbung.

Kupfer.

3) **Kupfer.** Manche Kupfersorten des Handels (z. B. schwedisches Kupfer, Paschkow-Kupfer) sind hinreichend frei von

fremden Beimengungen (Blei, Eisen, Arsen, Antimon etc.) und enthalten nur etwas Kupferoxydul.

Bei den gewöhnlichen Raffinat- oder Garkupfersorten des Handels ist nach REISCHAUER[1]) und FLEITMANN[2]) ein Theil der Verunreinigungen (Sb, As, Sn, Pb, Ni, Fe) mit Kupfer legirt und bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure entweder als Oxyd (Sb, Sn) oder als Salz ($\dot{Pb}\dddot{S}$ bei einem Gehalt an Pb und S) oder als Schwefelmetall ($\acute{Cu}$) neben freiem Schwefel und gewöhnlich etwas As zurück; ein anderer Theil der Verunreinigungen (namentlich Fe, Ni und Pb) ist im Kupfer neben Kupferoxydul und alkalischen Erden im oxydirten Zustand vorhanden, gebunden an Kiesel-, Antimon-, Arsensäure und Zinnoxyd, und bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure als schwerlöslich theilweise zurück. Der beim längeren Kochen von solchem Kupfer in Eisenchloridlösung auf demselben sich zeigende schwarze Ueberzug enthält zum Theil diese Verunreinigungen; bei ganz reinem Kupfer scheint er aus sehr feinvertheiltem Kupfer zu bestehen, nach EBERMEYER[3]) aus Kupferoxyd (FUCHS'sche Eisenprobe, FIKENTSCHER's Braunsteinprobe).

Das reinste Kupfer stellt man auf galvanischem Wege aus einer reinen Kupfervitriollösung in cohärentem Zustande her, kann auch aus dieser durch Eisen Kupfer in der Wärme pulverförmig niederschlagen, mit heissem Wasser aussüssen, mit reiner Salzsäure kochen, wieder vollständig auswaschen, trocknen, im Thontiegel unter einer Borax- oder Glasdecke zusammenschmelzen, zu einem Zain ausgiessen und diesen auswalzen. Das in Streifen geschnittene, trocken aufbewahrte Kupfer muss vor dem Gebrauche nochmals kurze Zeit mit Salzsäure digerirt, abgewaschen und schnell bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet werden.

B. Reagentien zu massanalytischen Proben.

§. 67. Allgemeines. Ausser den in den vorhergehenden §§. aufgeführten Agentien zur Versetzung der Probesubstanz in löslichen und für das Titriren geeigneten Zustand bedarf man bei Massanalysen der Reagentien zur Anfertigung der Normallösungen (S. 38) und der Indicatoren (S. 40) zur Erkennung des Reactionsendes beim Titriren.

Nöthige Reagentien.

§. 68. Reagentien zu Normallösungen. Hierher gehören hauptsächlich.

Reagentien zu Normallös.

1) Uebermangansaures Kali (Chamäleon), $\dot{K}\overset{\cdots}{\overline{Mn}}$ mit 29,8 $\dot{K}$ und 70,2 $\overset{\cdots}{\overline{Mn}}$, dessen Wirkung darauf beruht, dass dasselbe an oxydable Körper, z. B. niedrigere Oxydationsstufen ($\dot{Fe}$, $\dot{Cu}$ etc.) oder sonst $^5/_7$ des Sauerstoffgehaltes der $\overset{\cdots}{\overline{Mn}}$ abgiebt und

Uebermangansaures Kali.

1) B. u. h. Ztg. 1864. S. 384.
2) B. u. h. Ztg. 1865. S. 123.
3) ERDM., Journ. f. pr. Chem. Bd. 70. S. 143.

ein farbloses Manganoxydulsalz entsteht. Das Reagens muss in einer mit Glasstöpsel wohl verschlossenen Flasche aufbewahrt werden, weil dasselbe mit organischen Körpern (z. B. Staub, Korksubstanz, Kautschuk etc.) in Berührung leicht desoxydirt wird. Aus diesem Grunde lassen sich für Chamäleon nicht die gewöhnlichen Quetschhahnbüretten (S. 97) anwenden.

Man schmilzt zu seiner Bereitung 10 Gramm festes Aetzkali in einem hessischen Tiegel, fügt 7 Gramm chlorsaures Kali hinzu und zuletzt 8 Gramm sehr feingepulverten Braunstein und erhält die Masse unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so lange in dunkler Rothglühhitze, bis eine mit dem Spatel herausgenommene Probe sich in Wasser mit tiefgrüner Farbe (mangansaures Kali) löst. Alsdann schüttet man die bröckliche Masse auf eine kalte Stein- oder Eisenplatte, übergiesst sie in einem Kolben mit 1 Liter Wasser und kocht, bis die grüne Farbe der Lösung in eine rothe übergegangen ist, indem sich dabei die Mangansäure in Uebermangansäure und Mangansuperoxydhydrat zersetzt ($3\,\dddot{M}n = Mn_2\,O_7 + \ddot{M}n$). Man giesst die klare rothe Lösung von übermangansaurem Kali von dem niedergeschlagenen Mangansuperoxydhydrat ab, bringt ihr Volumen durch destillirtes Wasser wieder auf 1 Liter und bestimmt auf die später anzugebende Weise den Titer dieser Normallösung.

Bei der schwankenden Zusammensetzung des Braunsteins fällt auch die Bereitung des Chamäleons verschieden aus, weshalb man sich nach Graeger[1]) besser statt des ersteren des rothen Manganoxydes, $\ddot{M}n$, bedient, welches sich als Nebenproduct aus der bei der Chlorbereitung erfolgenden Manganlösung erhalten lässt. Man fügt zu derselben so viel Soda, bis die Flüssigkeit farblos geworden, d. h. alles Eisen nebst etwas Mangan ausgefällt ist, filtrirt, wäscht aus, schlägt durch kohlensaures Natron das Mangan nieder und glüht den völlig ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag, wobei derselbe in $\ddot{M}n$ übergeht. Man kocht dann Aetzkalilauge, welche 184 Thle. Aetzkali enthält, mit 100 Thln. chlorsaurem Kali rasch ein, mengt dabei 130 Thle. des schwarzbraunen Manganoxydpulvers innig bei, bringt die Masse über der Spirituslampe zur Trockne, schmilzt und erhält das Ganze etwa $^1/_4$ Stunde im schwachen Rothglühen. Die erkaltete Schmelze löst man in Wasser und leitet zur Umwandlung des freien, auf die Uebermangansäure zersetzend einwirkenden Aetzkalis in zweifach kohlensaures Salz so lange Kohlensäure ein, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weissem Fliesspapier einen rein rothen Fleck giebt. Die durch in einem Glastrichter befindlichen gepulverten Marmor[2]) filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft. Das angewandte Kalihydrat muss möglichst frei von Kohlensäure sein, weil dies von wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute an Chamäleon bei jeder Darstellungsmethode ist.

Schwefelnatrium.

2) Schwefelnatrium (S. 139). Dasselbe dient bei Fällungsanalysen zur Ausscheidung gewisser Metalle (Zink, Kupfer,

1) Erdm., Journ. f. pr. Chem. Bd. 96. S. 169.
2) Ibid. S. 168.

Kobalt, Nickel etc.) aus ammoniakalischer Lösung und wegen seiner Veränderlichkeit bei Luftzutritt in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt, muss der Titer öfters controlirt werden.

Zu seiner Bereitung stellt man zunächst Aetznatronlauge auf die Weise her, dass man 1 Thl. gereinigte krystallisirte Soda in 5 Thln. Wasser löst, die Lösung in einem blanken eisernen Kessel zum Sieden bringt und nach und nach Kalkbrei (1 Thl. gebrannter Kalk mit soviel Wasser übergossen, dass dasselbe einige Zoll hoch darüber steht) hinzufügt, bis eine abfiltrirte Probe mit Säuren nicht mehr braust. Man kocht dann noch $^1/_4$ Stunde, lässt sich den Kalk in dem vom Feuer abgehobenen und bedeckt gehaltenen Kessel während etwa 6 Stunden absetzen, zieht die klare Lauge ab, extrahirt den Bodensatz nochmals mit kochendem Wasser, dampft die Lauge in dem Kessel bis zu 1,16 spec. Gew. ein, lässt sie im bedeckten Kessel abkühlen und bewahrt sie in einem luftdicht schliessenden Gefäss auf. Zur Darstellung von Schwefelnatrium theilt man eine gewisse Menge Aetznatronlauge in zwei gleiche Theile, sättigt den einen Theil vollständig mit Schwefelwasserstoffgas und mischt den andern Theil hinzu, wo sich dann Einfach-Schwefelnatrium bildet, welches den Titer weniger leicht verliert, als das höhere.

3) Cyankalium (S. 114). Es genügt das zum Vergolden, zu photographischen Zwecken etc. angewandte Cyankalium des Handels, welches cyansaures Kali, Aetzkali, kohlensaures Kali und Ammoniak, zuweilen auch schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Schwefelkalium enthalten kann. Cyankalium.

4) Chlornatrium (S. 134). Dasselbe wird entweder im gewöhnlichen oder gereinigten Zustande (S. 135) bei der GAY-LUSSAC'schen Silberprobe angewandt. Chlornatrium.

5) Chlorbarium, $BaCl + 2\dot{H}$ mit 56,1 Ba, 29,1 Cl und 14,8 $\dot{H}$. Das Chlorbarium des Handels dient zur Bestimmung der Schwefelsäure. Ein Gehalt an Aetzbaryt schadet nicht. Chlorbarium.

6) Jodkalium, KJ mit 23,4 K und 76,6 J, darf beim Eintragen einer Probe in verdünnte Schwefelsäure diese nicht bräunen oder zugesetzten Stärkekleister (§. 69) nicht bläuen, indem sonst aus anwesendem jodsauren Kali Jod frei geworden ist. Man löst gewöhnlich in Jodkalium reines, keinen fixen Rückstand beim Erhitzen hinterlassendes Jod auf und benutzt dann die oxydirende Wirkung des Jods (z. B. bei arseniger Säure, §. 192, 3), oder man treibt durch Oxydationsmittel (Chlor etc.) Jod aus dem Jodkalium aus, welches erstere im freien Zustande Stärkekleister bläut (§. 69, 2). Jodkalium.

7) Unterschwefligsaures Natron (S. 139) zur Fällung von Schwefelmetallen (z. B. Quecksilber) und zur volumetrischen Bestimmung des Eisens. Unterschwefligs. Natron.

Kupferchlorür.

8) Kupferchlorür, Cu^2Cl mit 64,16 Cu, dient als Reductionsmittel bei Eisenproben.

Man löst reines Kupferblech in Königswasser, dampft zur Entfernung der Salpetersäure ab, nimmt den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf, bringt die Lösung mit einem ungefähr gleichen Gewicht des trocknen Kupferchlorides Kochsalz in einen Kolben, stellt Kupferblechstreifen hinein und erhitzt so lange zum Kochen, bis die Lösung nahezu farblos geworden, wo dann alles Kupferchlorid in Chlorür übergegangen ist, dessen Ausscheidung durch den Kochsalzzusatz vermieden wird. Man lässt die Lösung im verkorkten Kolben erkalten, verdünnt sie dann mit salzsäurehaltigem Wasser so weit, dass 1 C.C. derselben etwa 6 Mgr. Eisen entspricht, und bewahrt sie in einer grossen Flasche mit dicht schliessendem Stöpsel auf, in welche eine vom Boden bis beinahe zum Halse reichende Spirale von starkem Kupferdraht gestellt wird, um das Kupferchlorür vor Oxydation zu schützen. Desgleichen bringt man in die kleinere Flasche zum currenten Gebrauch eine solche Spirale. Wenngleich dieselbe in angegebener Weise monatelang schützt, so ist es doch zweckmässig, von Zeit zu Zeit den Titer der Kupferchlorürlösung zu bestimmen.

Eisenchlorid.

9) Eisenchlorid, Fe^2Cl^3 mit 33,8 Fe und 66,2 Cl.

Claviersaitendraht oder eiserne Nägel werden im Ueberschuss mit verdünnter Salzsäure (1 Säure und 10 Wasser) behandelt, filtrirt, so lange unter öfterem Umschütteln Chlorgas eingeleitet, bis Eisenkaliumcyanid keinen blauen Niederschlag mehr giebt, zur Entfernung des überschüssigen Chlors erwärmt und die Lösung mehr oder weniger verdünnt. Oder man löst das Eisen in Salzsäure und chlorsaurem Kali und treibt durch Erhitzen die chlorige Säure aus. Die Lösung wendet man z. B. bei der Zinnprobe, bei Eisenproben zum Titriren des Kupferchlorürs etc. an.

Wirkungsweise.

§. 69. Indicatorsubstanzen. Dieselben dienen hauptsächlich zur Erkennung

1) von freiem Schwefel, z. B. Eisenchlorid, Nickelchlorür und Bleizucker bei der Zinkprobe (§. 162), feuchtes Schwefelzink und Nitroprussidnatrium bei der Kupfer-Nickelprobe (§. 110.). Während erstere Substanzen schwarze Färbungen veranlassen, giebt Nitroprussidnatrium $= 2\,Na^2Cy + Fe^2(Cy^2, No^2) + 4\,HO$ intensiv rothe;

2) von freiem Jod der Stärkekleister, dadurch erhalten, dass man 1 Gramm Stärkemehl in einer Reibschale mit 1 Gramm Wasser zu einem Brei anreibt, 6—10 Gramm reine Salzsäure hinzufügt und die Flüssigkeit in einer Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt. Die anfangs schleimige, nach und nach dünnflüssig werdende und dann ihre Wirksamkeit verlierende Substanz muss von Zeit zu Zeit erneuert werden. Dieselbe wird von freiem Jod gebläut.

Es dient bald das Erscheinen der blauen Farbe als Reactionsende, wenn durch den kleinsten Ueberschuss eines Oxydationsmittels aus Jodkalium (S. 143) Jod frei gemacht worden (Probe auf arsenige Säure, §. 192,3) oder auch das Verschwin-

den der blauen Färbung, wenn man das Jod in Jodwasserstoffsäure verwandelt (MOHR's Eisenprobe §. 151).

3) von Eisenoxyd Schwefelcyankalium (Rhodankalium) $K, C^2 NS^2$, indem die daraus entwickelte Rhodanwasserstoffsäure ($H C^2 NS^2$) aufgelöste Eisenoxydsalze (nicht Oxydulsalze) tief blutroth färbt (Eisenrhodanid).

Specieller Theil

der

metallurgischen Probirkunst.

I. Blei.

Mängel der trocknen Proben.

§. 70. **Allgemeines.** Je nach der Beschaffenheit der Erze und Producte und der gewählten, davon abhängigen Probirmethode sind die Resultate der *trocknen Proben*, welche meist eine Zerlegung des Probirgutes durch alkalische Zuschläge mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von Eisen oder Reductionsmitteln bezwecken, mehr oder weniger schwankend. Dies hat seinen Grund:

1) in der *Flüchtigkeit des Bleies* schon bei Rothglühhitze, je nach der Zeitdauer des Schmelzens und der Höhe der Temperatur variabel, beides Factoren, deren richtige Normirung ihre Schwierigkeiten hat. Auch Schwefelblei ist flüchtig.

2) in der *Verschlackung von Blei* und zwar

a) im oxydirten Zustande, bei Anwesenheit von Reductionsmitteln weniger zu fürchten, als

b) im geschwefelten Zustande wegen Bildung von Schwefelsalzen mit gleichzeitig aus dem Flussmittel reducirtem Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Der durch derartige Verschlackung entstehende Verlust ist grösser, als der durch Verflüchtigung, und er wächst mit der Menge des Schwefels im Probirgute, sowie auch mit einem Gehalt an electronegativen Schwefelmetallen (Äs, Ṡb, Ċu).

3) in der Verunreinigung des Bleies durch fremde Metalle. Diese, durch Eisen, alkalische Zuschläge oder Reductionsmittel aus ihren Verbindungen isolirt, gehen entweder ganz (Au, Pl) oder fast vollständig (Ag) ins Blei und ihr über $\frac{1}{2}\%$ betragender Gehalt wird davon abgezogen, oder nur theilweise (Cu, Sb, As, Zn), indem sie sich andererntheils verflüchtigen und Blei mit fortreissen (Sb, As, Zn) oder Schwefelsalze bilden (Sb, As, Cu). Je mehr Schwefel vorhanden, um so mehr gehen Cu, Ag und Sb in die Schlacke. Zn hat wenig Verwandtschaft zum Blei und auch Fe geht nur spurenweise in dasselbe, es müsste sich sonst bei feiner Vertheilung in der Beschickung (z. B. als Eisenfeile oder aus Blutlaugensalz abgeschieden) damit mechanisch mengen. Aus nickel- und kobalthaltigen Erzen lässt sich das Blei bei passender Behandlung gut ausscheiden (siehe Nickelprobe). — Man sucht diese verunreinigenden Substanzen entweder vor Anstellung der Probe zu beseitigen durch Glühen bei Luftabschluss (Bleiglanz mit Schwefelkies oder solcher mit gediegen Arsen und Arsenkies, Bleispeise mit überschüssigem Arsen) oder durch Rösten (schwefelreiches, antimon- und arsenhaltiges Probirgut), oder man scheidet dieselben, was aber zu mehr oder weniger genauen Resultaten führt, aus dem erhaltenen Blei ab, z. B. Au, Pt und Ag durch Abtreiben, Cu durch Gaarmachen (wenn auf 1 Thl. Kupfer wenigstens 16 Thle. Blei kommen) oder bei grösserem Kupfergehalt durch die schwedische Probe, Antimon durch Wegrauchen unter der Muffel etc. 1—5% Kupfer im Bleiglanz gehen fast ganz in die Schlacke. Bei einem gleichzeitigen Vorkommem von Kupfer, Antimon oder Arsen im Bleiglanz, z. B. in Gemengen von Bleiglanz mit Fahlerzen oder im Bournonit, lässt sich der trockne Weg wegen allzugrosser Unsicherheit nicht mehr anwenden.

Reiner Bleiglanz mit 86,6% Blei giebt nach den besten Probirmethoden bis 85% Blei; es kann aber bei unreineren Erzen der Bleiverlust auf 10% und mehr steigen. Bei nahezu gleichbleibender Erzbeschaffenheit kann man durch analytische Versuche ein für alle Mal ermitteln, wie gross der Bleiverlust bei dem gewählten Probirverfahren ist.

Man wiegt die Bleikönige meist bis auf 1 Pfd. aus und giebt den Gehalt unter Berücksichtigung der auf verschiedenen Hüttenwerken gestatteten, unten näher bezeichneten Differenzen an.

Nasse Proben.

Trotz der angeführten Mängel sind auf Hüttenwerken die trocknen Proben fast nur allein in Gebrauch, weil es an allge-

meiner anwendbaren massanalytischen Proben fehlt und der gewichtsanalytische Weg nur in wenigen Fällen [Schwefelsäureprobe, ROSE's Bleibestimmung [1]) als Schwefelblei] die erforderliche Einfachheit besitzt.

Classification.

§. 71. Classification der Bleiproben. Für die Auswahl der Bleiproben sind massgebend: der Verbindungszustand des Bleies und die fremden Beimengungen der Qualität und Quantität nach. Darnach lässt sich folgende Classification machen:

I. Proben für geschwefelte Erze und Producte.

z. B. Bleiglanz, $\acute{Pb}$ mit 86,57 Pb; Bournonit $\acute{Cu}^3 \dddot{Sb} + 2\acute{Pb}^3\dddot{Sb}$ mit 42,54 Pb, 13,03 Cu, 24,71 Sb und 49,72 S; Bleistein $(\acute{Pb}, \acute{Fe}, \acute{Cu},)^n \acute{Fe}$ mit mehr oder weniger $\acute{Ag}, \acute{Zn}, \acute{Co}, \acute{Ni}, \dddot{Sb}, \dddot{As}$, zuweilen auch gemengt mit $(Fe, Ni, Co)^4$ As; Bleispeisen, hauptsächlich $(Fe, Ni, Co)^4$ As in Verbindung oder im Gemenge mit Schwefelmetallen von Pb, Fe, Cu, Sb, Zn, Ag; Ofenbrüche etc.

A. Bleiglanz mit mehr oder weniger Erden ohne fremde Schwefel- und Arsenmetalle oder mit einem nur geringen Gehalt an letzteren.

1) Reine Bleiglanzschliege mit sehr wenig Erden: Zerlegung mittelst Eisens durch Schmelzen in eisernen Schalen (England).

2) Bleiglanze mit mehr Erden:

a) Zerlegung mittelst Eisens und kohlehaltiger alkalischer Zuschläge durch Schmelzen in Thongefässen (Freiberg, Oberharz, Victor Friedrichshütte, Tarnowitz, Przibram, Joachimsthal, Müsen etc.) oder in eisernen Tiegeln (England, Frankreich, Belgien, Holzappel, Tarnowitz etc.).

b) Zerlegung mittelst Potasche, besonders bei einem Gehalt an Schwefelarsen und Schwefelantimon (älteres Verfahren auf dem Oberharze und zu Tarnowitz).

B. Bleierze oder Producte mit mehr oder weniger Erden und einem merklichen Gehalt an Schwefel-, Antimon- oder Arsenmetallen.

1) Glühen bei Luftabschluss in einer Tute und Schmelzen mit alkalischen Zuschlägen und Eisen nach *A.* 2. a. (Bleiglanz mit gediegen Arsen oder Arsenkies; desgl. mit höheren Schwefelmetallen, z. B. Schwefelkies; Bleispeisen mit überschüssigem Arsen).

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 96. S. 257.

2) Theilweises Abrösten und Schmelzen mit schwarzem Fluss und Eisen (Bleiglanz mit einfachen Arsen- und Schwefelmetallen, z. B. Zinkblende, Kupferkies, Bleistein, Bleispeise etc).

3) Schmelzen mit Potasche nach *A*. 2. b, bei einem Gehalt an Schwefelantimon und Schwefelarsen.

4) Arseniciren und Schmelzen mit Eisen und Solvirungsmitteln (kobalt- und nickelhaltige Substanzen).

C. Bleierze und Producte mit einem **grossen** Ueberschuss an Schwefel-, Antimon- oder Arsenmetallen und mit mehr oder weniger Erden.

1) Todtrösten und solvirend-reducirendes Schmelzen (Rammelsberger Erze am Unterharz, Bleistein etc.).

2) Zersetzen durch Königswasser, Abdampfen mit Schwefelsäure und Zerlegung des dabei gebildeten unlöslichen schwefelsauren Bleioxyds durch Schmelzen mit schwarzem Fluss und Eisen (hauptsächlich kupferhaltige Erze und Leche, in denen neben dem Blei- der Kupfergehalt bestimmt werden soll, sonst auch an Schwefelkies, Zinkblende, Schwefelarsen etc. sehr reicher Bleiglanz).

D. Bleierze mit einem grossen Ueberschuss von Erden ohne merkliche Menge fremder Schwefelmetalle, z. B. Fluthafter.

Schmelzen mit kräftigen Solvirungs- und Entschwefelungsmitteln (Aetzalkalien) mit oder ohne Eisen oder Ansammlungsmitteln fürs Blei (Silber).

II. Proben für oxydirte Erze und Producte.

A. Bleioxyde, sowie Salze, deren Säureradicale sich nicht mit dem Blei verbinden.

1) Schmelzen mit schwarzem Fluss, als: Glätte, $\dot{Pb}$ mit 92,83 Pb (Hüttenglätten mit 86—91,5 Pb); Mennige, $\dot{Pb} + \ddot{Pb}$ mit 90 Pb; Weissbleierz, $\dot{Pb}\,\ddot{C}$ mit 77,52 Pb; Pyromorphit, Pb Cl + 3 $\dot{Pb}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ mit 69,5—76,2 Pb; Gelbbleierz, $\dot{Pb}\,\dddot{Mo}$ mit 57 Pb; Rothbleierz, $\dot{Pb}\,\dddot{Cr}$ mit 63,2 Pb; Wolframbleierz, $\dot{Pb}\,\dddot{Wo}$ mit 44,9 Pb.

2) Schmelzen mit schwarzem Fluss und Borax bei strengflüssigen Substanzen (saure Bleischlacken) oder mit Borax und Glas bei basischen Substanzen (basische Bleischlacken;

bleiischer Herd, mit Bleioxyd durchdrungene Mergelmasse mit 60—70 Pb; Testasche vom Silberfeinbrennen etc.).

B. Oxyde und Salze, deren Radicale geneigt sind, in den Bleikönig zu gehen.

1) Schmelzen mit schwarzem Fluss und Reinigung des Bleikönigs auf nassem Wege bei antimonhaltigen Substanzen, als: Abstrich, $\acute{\mathrm{Pb}}$ im Gemenge mit $\dot{\mathrm{Pb}}^3\dddot{\overline{\mathrm{Sb}}}$, $\dot{\mathrm{Pb}}^3\dddot{\mathrm{As}}$, $\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{S}}$, $\dot{\mathrm{Cu}}$, $\dot{\mathrm{Ni}}$, $\ddot{\overline{\mathrm{Fe}}}$ und $\dot{\mathrm{Ag}}$, mit 60—90 Antimonblei; Abzug, $\dot{\mathrm{Pb}}$ mit den Verunreinigungen des Abstriches und ausserdem noch mit $\acute{\mathrm{Pb}}$, $\acute{\mathrm{Fe}}$, $\acute{\mathrm{Cu}}$, Herdmasse und Werkbleikörnern, mit 75—88 Antimonblei.

2) Schmelzen mit schwarzem Fluss und Eisen bei schwefelsäure- und arsensäurehaltigen Substanzen, als: Bleivitriol, $\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{S}}$ mit 68,3 Pb, geröstetes Bleierz und Bleistein, Bleirauch vom Rösten, Schmelzen und Abtreiben, hauptsächlich $\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\mathrm{C}}$ im Gemenge mit andern Metalloxyden, auch öfters $\dot{\mathrm{Pb}}^3\dddot{\mathrm{As}}$, $\dot{\mathrm{Pb}}^3\dddot{\mathrm{Sb}}$, $\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{Si}}$, $\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{S}}$ etc., Erz- und Aschentheilen; Flammofenrückstände; Geschur und Gekrätz; auch Schlacken, Glätte, Abstrich und Herd bedürfen, wenn sie schwefelhaltig sind, eines Eisenzusatzes.

III. Proben für Legirungen.

Auflösen in Salpetersäure, zur Trocknedampfen mit Schwefelsäure und Schmelzen des gebildeten schwefelsauren Bleioxyds mit schwarzem Fluss und Eisen.

I. Abschnitt.

Geschwefelte Erze und Producte.

Auswahl eines Probirverfahrens.

§. 72. Allgemeines. Je nachdem das Probirgut ausser Schwefelblei noch andere Schwefelmetalle in grösserer oder geringerer Menge oder gar nicht enthält und erdige Bestandtheile in geringerer Menge oder in einem bedeutenden Ueberschusse vorhanden sind, wählt man eine der nachstehenden Probirmethoden aus.

1. Kapitel.

Geschwefelte Substanzen ohne wesentliche Mengen fremder Schwefelmetalle und ohne ein Uebermass von Erden.

Theorie.

§. 73. Allgemeines. Das Schwefelblei wird seltener durch alkalische Salze (S. 129) oder Eisen allein, als gemeinschaftlich durch beide zerlegt. Eine grössere Menge anwesender fremder Schwefelmetalle würde dabei ebenfalls entschwefelt werden und das ausgeschiedene Radical entweder das Blei verunreinigen oder zur Verschlackung und Verflüchtigung von Blei beitragen oder beides zugleich (S. 147). Bei Anwesenheit geringer Mengen fremder Schwefelungen sucht man deren schädliche Einwirkung wohl durch vorheriges Glühen bei Luftabschluss (S. 27) oder theilweise Abröstung (S. 27) zu beseitigen. Potasche wirkt aus angeführten Gründen (S. 130) kräftiger entschwefelnd, als Soda, und ein Kohlegehalt befördert die Reaction und wirkt der Bleiverschlackung entgegen, vermehrt aber in zu grosser Menge die Strengflüssigkeit (S. 112). Saure erdige Bestandtheile (Quarz, Thon, überhaupt Silicate) werden durch die alkalischen Zuschläge verschlackt, basische erdige Bestandtheile bedürfen hierzu meist eines Zusatzes von Borax, wenngleich die Alkalien die Eigenschaft besitzen, sich auch mit manchen Basen chemisch oder mechanisch zu vereinigen (S. 122). Eine Kochsalzdecke soll in der früher (S. 135) angegebenen Weise wirken und ein Kohlenstückchen auf derselben den Luftzutritt abhalten (S. 112).

Das Schmelzen mit alkalischen Substanzen und Eisen giebt die genauesten Resultate und wird am häufigsten angewandt und zwar da, wo viele Proben auf einmal anzustellen sind, das Schmelzen in Thongefässen mit schwarzem Fluss und Eisen, sonst ein Schmelzen mit ersterem in eisernen Tiegeln (§. 76).

Verfahren.

§. 74. Probe in eisernen Schalen ohne alle Zuschläge für die reinsten Bleiglanze. Von fremden Beimengungen nahezu freie Bleiglanzschliege, wie sie zuweilen in Herd- und Flammöfen zur Verhüttung kommen, werden auf einigen Bleihütten in Nordwales[1]), z. B. auf DEEBANK Bleihütte bei Bagilt in Flintshire, in Quantitäten von 8 Unzen (circa 249 Gramm) in einer mulden-

---

1) B. u. h. Ztg 1862. S. 242.

förmig ausgehöhlten, mit einer Eisenplatte bedeckten und mit einem Stiel versehenen Eisenschale (ladle, dish) von 5—6 Mm. Dicke in einer Schmiedeesse langsam erhitzt, bis das Erz zu decrepitiren aufhört. Dann giebt man 15—20 Min. lang Rothglühhitze und entleert die aus dem Feuer genommene, mit Schnauze versehene Eisenschale unter Zusückhaltung der gebildeten Schlacke mit einem Holzstäbchen in einen Einguss (Taf. VII. Fig. 133). Die schwefeleisenreiche Schlacke wird nochmals zur Ausscheidung mechanisch eingeschlossenen Bleies in helle Rothglühhitze gebracht und der erfolgende König mit dem Hauptkönig verwogen. Die Schalen halten 3—4 Schmelzungen aus.

Diese Proben geben zwar bei rascher Ausführbarkeit ein geringeres Ausbringen (79—83 % Blei aus reinem Bleiglanz), als bei gleichzeitiger Anwendung von alkalischen Zuschlägen, eignen sich aber als Controllproben für das Ausbringen im Grossen im Flammofen, wobei eine nahe gleiche Metallverflüchtigung stattfindet.

§. 75. Oberharzer oder Ilsemannsche Potaschenprobe für erdenhaltige, aber von fremden Schwefelmetallen, ausser Schwefelantimon, nahezu freie Bleierze und Producte.

Verfahren. 1 Probircentner Erz wird mit dem 3fachen Potasche und bei viel basischen Erden wohl mit 10—40 Pfd. Boraxglas in einem grösseren Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93c bei einem Probircentner von 5 Gramm Gewicht) oder einem kleineren (Taf. VI. Fig. 93b, bei 3,75 Grm. Gewicht des Probircentners) innig gemengt, wobei man unter Drehen des Scherbens beim Einsenken des Spatels immer den Boden berühren muss, etwa 5 Mm. hoch mit Kochsalz (S. 135) bedeckt, mittelst einer Kluft (Taf. VII. Fig. 127) in einer gewissen Reihenfolge (S. 26) in einen grossen völlig heissen Muffelofen eingetragen und darin wie folgt behandelt:

1) Erstes Heissthun. Bei geschlossener Muffelmündung bringt man während 20—25 Min. durch scharfe Feuerung die Masse in dünnen Fluss, so dass im Innern des Scherbens an den Wänden keine ungeschmolzenen Partien mehr wahrzunehmen sind. Dabei löst das Kali der Potasche unter Entweichen von Kohlensäure saure und alkalische Erden (S. 122) auf und zerlegt den Bleiglanz unter Bildung von metallischem Blei, schwefelsaurem Kali und einem in die Schlacke gehenden Schwefelsalze von Schwefelkalium-Schwefelblei (S. 129):

$$7\, \acute{P}b + 4\, \dot{K}\, \ddot{C} = 4\, Pb + 3\, \acute{K}\acute{P}b + \dot{K}\dddot{S} + 4\, \ddot{C}.$$

2) **Kaltthun** (Abdampfen). Zur Ausscheidung des in dem Schwefelsalze enthaltenen Schwefelbleies öffnet man die Muffelmündung behuf Zutritts von Luft zu den Proben, erniedrigt die Temperatur (bei Holzkohlenmuffelöfen durch Schliessen der Luftlöcher, bei Steinkohlenöfen durch unterlassenes Schüren, (S. 50), bis die anfangs hellglühenden und Dämpfe hauptsächlich von Kochsalz entlassenden Scherben dunkel glühen und das Dampfen fast aufgehört hat (10—15 Minuten). Bei dem Zutritt der Luft wird obiges Schwefelsalz unter Bildung von schwefelsaurem Kali und einem Theile schwefelsaurem Bleioxyd zersetzt, während ein Theil Schwefelblei unverändert bleibt; es soll dann beim nun folgenden

3) **zweiten Heissthun** während 10—15 Min. durch Einwirkung des Bleisulphates auf den noch unzersetzten Bleiglanz metallisches Blei ausgeschieden werden,

$$(\acute{\mathrm{P}}\mathrm{b} + \dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\dddot{\mathrm{S}} = 2\,\mathrm{Pb} + 2\,\ddot{\mathrm{S}})$$

wenn man die richtige Zeit hat kalt gehen lassen. Dauerte das Kaltgehn zu lang, so bildet sich im Verhältniss zum unzerlegten Bleiglanz zu viel Bleisulphat und bei der Reaction beider auf einander in der letzten Periode entsteht verschlackbares Bleioxyd:

$$(\acute{\mathrm{P}}\mathrm{b} + 3\,\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\,\dddot{\mathrm{S}} = 4\,\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b} + 4\,\ddot{\mathrm{S}}),$$

bei zu kurzem Kaltgehen aber ebenfalls in der Schlacke verbleibendes Unterschwefelblei:

$$(2\,\acute{\mathrm{P}}\mathrm{b} + \dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\,\dddot{\mathrm{S}} = \acute{\mathrm{P}}\mathrm{b} + \mathrm{Pb} + 2\,\ddot{\mathrm{S}}.$$

Da man kein wahrnehmbares Merkmal für die richtige Zeit des Kaltgehens hat, so muss man bei Erzen etc. mit noch unbekanntem Verhalten Proben bei verschiedener Dauer des Kaltgehens machen, dann beobachten, bei welcher Zeit das Bleiausbringen am grössten ist und für die Folge diese Zeitdauer beibehalten.

Nach Beendigung der dritten Periode nimmt man die Proben heraus (S. 26), lässt sie auf einem Probenblech erkalten, entschlackt die Könige und wiegt sie meist nur bis auf 1 Pfd. aus.

Beurtheilung der Proben.

Bei gut gerathenen Proben befindet sich über einem geschmeidigen, bleigrauen, **matten** Könige die völlig geflossene Schlacke mit der vollständig getrennten Kochsalzdecke, je nach vorhanden en Metalloxyden verschieden gefärbt. Ein mit einer dunkeln spröden Steinschicht ($\acute{\mathrm{P}}\mathrm{b}$) umgebener König deutet auf zu kurzes Kaltgehn, ein ganz blankes Korn auf zu hohe

förmig ausgehöhlten, mit einer Eisenplatte bedeckten und mit einem Stiel versehenen Eisenschale (ladle, dish) von 5—6 Mm. Dicke in einer Schmiedeesse langsam erhitzt, bis das Erz zu decrepitiren aufhört. Dann giebt man 15—20 Min. lang Rothglühhitze und entleert die aus dem Feuer genommene, mit Schnauze versehene Eisenschale unter Zusückhaltung der gebildeten Schlacke mit einem Holzstäbchen in einen Einguss (Taf. VII. Fig. 133). Die schwefeleisenreiche Schlacke wird nochmals zur Ausscheidung mechanisch eingeschlossenen Bleies in helle Rothglühhitze gebracht und der erfolgende König mit dem Hauptkönig verwogen. Die Schalen halten 3—4 Schmelzungen aus.

Diese Proben geben zwar bei rascher Ausführbarkeit ein geringeres Ausbringen (79—83 % Blei aus reinem Bleiglanz), als bei gleichzeitiger Anwendung von alkalischen Zuschlägen, eignen sich aber als Controllproben für das Ausbringen im Grossen im Flammofen, wobei eine nahe gleiche Metallverflüchtigung stattfindet.

§. 75. Oberharzer oder Ilsemannsche Potaschenprobe für erdenhaltige, aber von fremden Schwefelmetallen, ausser Schwefelantimon, nahezu freie Bleierze und Producte.

Verfahren. 1 Probircentner Erz wird mit dem 3fachen Potasche und bei viel basischen Erden wohl mit 10—40 Pfd. Boraxglas in einem grösseren Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93c bei einem Probircentner von 5 Gramm Gewicht) oder einem kleineren (Taf. VI. Fig. 93b, bei 3,75 Grm. Gewicht des Probircentners) innig gemengt, wobei man unter Drehen des Scherbens beim Einsenken des Spatels immer den Boden berühren muss, etwa 5 Mm. hoch mit Kochsalz (S. 135) bedeckt, mittelst einer Kluft (Taf. VII. Fig. 127) in einer gewissen Reihenfolge (S. 26) in einen grossen völlig heissen Muffelofen eingetragen und darin wie folgt behandelt:

1) Erstes Heissthun. Bei geschlossener Muffelmündung bringt man während 20—25 Min. durch scharfe Feuerung die Masse in dünnen Fluss, so dass im Innern des Scherbens an den Wänden keine ungeschmolzenen Partien mehr wahrzunehmen sind. Dabei löst das Kali der Potasche unter Entweichen von Kohlensäure saure und alkalische Erden (S. 122) auf und zerlegt den Bleiglanz unter Bildung von metallischem Blei, schwefelsaurem Kali und einem in die Schlacke gehenden Schwefelsalze von Schwefelkalium-Schwefelblei (S. 129):

$$7\ \acute{P}b + 4\ \dot{K}\ \ddot{C} = 4\ Pb + 3\ \acute{K}\acute{P}b + \dot{K}\dddot{S} + 4\ \ddot{C}.$$

2) Kaltthun (Abdampfen). Zur Ausscheidung des in dem Schwefelsalze enthaltenen Schwefelbleies öffnet man die Muffelmündung behuf Zutritts von Luft zu den Proben, erniedrigt die Temperatur (bei Holzkohlenmuffelöfen durch Schliessen der Luftlöcher, bei Steinkohlenöfen durch unterlassenes Schüren, (S. 50), bis die anfangs hellglühenden und Dämpfe hauptsächlich von Kochsalz entlassenden Scherben dunkel glühen und das Dampfen fast aufgehört hat (10—15 Minuten). Bei dem Zutritt der Luft wird obiges Schwefelsalz unter Bildung von schwefelsaurem Kali und einem Theile schwefelsaurem Bleioxyd zersetzt, während ein Theil Schwefelblei unverändert bleibt; es soll dann beim nun folgenden

3) zweiten Heissthun während 10—15 Min. durch Einwirkung des Bleisulphates auf den noch unzersetzten Bleiglanz metallisches Blei ausgeschieden werden,

$$(\acute{\mathrm{Pb}} + \dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{S}} = 2\,\mathrm{Pb} + 2\,\ddot{\mathrm{S}})$$

wenn man die richtige Zeit hat kalt gehen lassen. Dauerte das Kaltgehn zu lang, so bildet sich im Verhältniss zum unzerlegten Bleiglanz zu viel Bleisulphat und bei der Reaction beider aufeinander in der letzten Periode entsteht verschlackbares Bleioxyd:

$$(\acute{\mathrm{Pb}} + 3\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{S}} = 4\,\dot{\mathrm{Pb}} + 4\,\ddot{\mathrm{S}}),$$

bei zu kurzem Kaltgehen aber ebenfalls in der Schlacke verbleibendes Unterschwefelblei:

$$(2\,\acute{\mathrm{Pb}} + \dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{S}} = \acute{\mathrm{Pb}} + \mathrm{Pb} + 2\,\ddot{\mathrm{S}}.$$

Da man kein wahrnehmbares Merkmal für die richtige Zeit des Kaltgehens hat, so muss man bei Erzen etc. mit noch unbekanntem Verhalten Proben bei verschiedener Dauer des Kaltgehens machen, dann beobachten, bei welcher Zeit das Bleiausbringen am grössten ist und für die Folge diese Zeitdauer beibehalten.

Nach Beendigung der dritten Periode nimmt man die Proben heraus (S. 26), lässt sie auf einem Probenblech erkalten, entschlackt die Könige und wiegt sie meist nur bis auf 1 Pfd. aus.

Beurtheilung der Proben.

Bei gut gerathenen Proben befindet sich über einem geschmeidigen, bleigrauen, matten Könige die völlig geflossene Schlacke mit der vollständig getrennten Kochsalzdecke, je nach vorhandenen Metalloxyden verschieden gefärbt. Ein mit einer dunkeln spröden Steinschicht ($\acute{\mathrm{Pb}}$) umgebener König deutet auf zu kurzes Kaltgehn, ein ganz blankes Korn auf zu hohe

Temperatur und grössere Metallverflüchtigung in der letzten Periode.

Werth der Potaschenprobe.

Wegen Anwendbarkeit kleiner Probirgefässe lassen sich viele Proben auf einmal (42 — 48 Stück) machen, aber bei der Unsicherheit des Kaltgehns sind die Resultate schwankend und bleiben wegen eines Rückhaltes an Schwefelblei in der Schlacke um mehrere Procente im Ausbringen hinter der Probe mit schwarzem Fluss und Eisen zurück, und zwar wächst dieser Rückhalt mit der Zunahme an fremden Schwefelmetallen. Man bringt aus reinem Bleiglanz bis 80% Blei aus.

Nur bei einem Gehalte der Erze an Schwefelantimon zieht man diese Probe derjenigen mit schwarzem Fluss und Eisen vor, weil dabei dieses Schwefelmetall unter Bildung eines Schwefelsalzes ($\acute{K}\ \dddot{S}b$) grösstentheils in der Schlacke bleibt, während durch Eisen Antimon ausgeschieden und ins Blei gebracht wird. Schwefelarsen verhält sich ähnlich, wie Schwefelantimon.

Wegen der angeführten Mängel ist die Potaschenprobe auf den Oberharzer Hütten und zu Tarnowitz der Probe mit schwarzem Fluss und Eisen gewichen und waren dabei auf ersteren 5% Differenz gestattet.

Modificationen.

Als Surrogate für Potasche hat man die billigere Soda, auch wohl Cyankalium[1]) versucht, ohne jedoch ein so hohes Bleiausbringen, als bei der Probe mit schwarzem Fluss und Eisen zu erhalten. Man brachte aus reinem Bleiglanz mit ersterer 74—76, mit letzterem bei gleichzeitig höherem Preis und Giftigkeit nur 57—58% Blei aus.

Durch Einmengung von Kohle oder Mehl in die Potasche lässt sich zwar die entschwefelnde Wirkung des Alkalis befördern (S. 129), allein das gebildete Schwefelsalz sich durch Luftzutritt weniger leicht zersetzen, so dass man nur 76—79% Blei aus reinem Bleiglanz ausbringt. Aus diesem Grunde ist dieses Verfahren zur Victor Friedrichshütte am Harze (Schmelzen von 1 Ctr. Erz mit 3—4% schwarzem Fluss und bei kiesigen Erzen noch mit 10 Pfd. Borax während 25 Min. unter einer Kochsalzdecke, 5 Min. lang Kaltgehen, dann Herausnehmen der Proben) neuerdings dem Schmelzen mit schwarzem Fluss und Eisen gewichen.

Auf belgischen Hütten[2]) beschickt man antimonhal-

1) B. u. h. Ztg. 1856. S. 319.
2) B. u. h. Ztg. 1864. S. 56.

tige Erze mit dem 4 fachen Soda und schwarzem Fluss oder gereinigtem Weinstein, um das Antimon grösstentheils in die Schlacke zu führen.

Theorie.

§. 76. Probe mit schwarzem Fluss und Eisen (Niederschlagsprobe). Diese Probe wird am häufigsten angewandt, weil sie leicht auszuführen ist und das grösste Bleiausbringen giebt, indem bei einer Bildung von bleihaltigem Schwefelsalz das Blei durch Eisen ausgeschieden wird.

Es tritt nämlich ganz wie bei der Potaschenprobe (S. 152) zu Anfang des Schmelzens eine Zersetzung des Schwefelbleies durch das Alkali unter Abscheidung von metallischem Blei und Bildung von Schwefelkalium-Schwefelblei ein, welches letztere dann bei höherer Temperatur durch das Eisen entschwefelt wird.

Aus reinem Bleiglanz erhält man bei nicht zu hoher Temperatur bis 85,5 % Blei, das Resultat wird aber um so ungenauer, je mehr fremde Schwefel- oder Arsenmetalle vorhanden. Bei einer nicht zu grossen Menge davon erhält man noch gute Resultate, wenn man die Probe vorher etwas abröstet (blendige Erze) oder bei Luftabschluss in einer bedeckten Probirtute, ohne dass zur Verhütung einer Bleiverflüchtigung Schmelzung eintritt, glüht (kiesige Erze oder solche mit gediegen Arsen und Arsenkies), weniger bei antimon- und kupferhaltigen Erzen, welche ein antimon- und kupferhaltiges Bleikorn geben.

MARKUS[1]) hat vergleichende Versuche in der Weise angestellt, dass Bleiglanz ungeröstet (*a*) und geröstet (*b*) mit schwarzem Fluss und Eisen, ferner geröstet mit schwarzem Fluss allein (*c*) geschmolzen wurde. Bei ziemlich reinen Bleiglanzen erfolgte durch *a* das höchste Bleiausbringen (bis 96 % vom Gesammtgehalt), bei unreineren Erzen mit mehr fremden Schwefelmetallen erfolgte bei *a* ebenfalls der höchste Gehalt, *b* und *c* gaben aber nur einige Procent weniger; bei überwiegender Menge fremder Schwefelmetalle wiesen die Methoden *b* und *c* einen unbedeutend höheren Gehalt gegen *a* nach.

Reines Schwefelblei bedarf zur Zerlegung etwa 23,5 % Eisen und normirt man demgemäss, ohne auf die entschwefelnde Wirkung des alkalischen Zuschlages Rücksicht zu nehmen, den Eisenzusatz nach dem ungefähren Bleigehalt, giebt aber meist einen Ueberschuss von Eisen (bis 30 Pfd.), namentlich wenn fremde Schwefel- und Arsenmetalle vorhanden sind. Die ge-

1) Oestr. Zeitschr. 1856. S. 234.

glühten Probesubstanzen erfordern mehr Eisen, als geröstete, und am meisten schwefel- und arsenhaltige, z. B. geglühte Bleispeisen wenigstens 50 %, indem auch Arsen sich mit Eisen verbindet. Der schwarze Fluss (S. 126) oder ein gleichwerthiges Gemenge von Potasche und Mehl (S. 113) wirkt, wie bemerkt, als Entschweflungsmittel, wie bei der Potaschenprobe dann auch als Flussmittel hauptsächlich für saure Gangarten, während basische einen Zusatz von Borax oder Glas bis zu 100 % erfordern. Auch quarzreichen strengflüssigen Proben fügt man etwas Borax und Glas zu. Einer Bleiverschlackung als Schwefelmetall wird durch das Eisen und als Oxyd durch den Kohlenstoff des schwarzen Flusses entgegenwirkt. Die Kochsalzdecke spült die Tiegelwände nach und schliesst den Luftzutritt ab.

Die einzelnen Ingredienzen thut man ungemengt lagenweise in die Schmelzgefässe, wodurch an Zeit gespart wird.

Modificationen.

Je nach dem Zustande, in welchem das Eisen zur Anwendung kommt, lassen sich folgende Modificationen unterscheiden:

Form des Eisenzuschlages.

1) Schmelzen in Thongefässen mit schwarzem Fluss und Eisen (Freiberger Probe). Man wendet das Eisen in Gestalt von 4—5 Mm. dicken und bis 9 Mm. langen Drahtstücken oder Nägeln an, nicht als Eisenfeile, welche das Blei leicht mechanisch verunreinigt. Bei zu dünnen Drahtstiften setzt sich namentlich bei grösserem Kupfergehalt das ausgeschiedene Blei rings um den Draht an, so dass sich letzterer nur schwierig davon trennen lässt. Als Probirgefässe dienen entweder Bleituten (Taf. VI. Fig. 81, 82) oder, wie auf den Oberharzer Hütten, die billigeren Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93a), von denen eine grössere Zahl in den Ofen geht. Erstere können im Wind- oder Muffelofen erhitzt werden, letztere nur im Muffelofen und man legt dann zur Abhaltung des Luftzutrittes auf die Kochsalzdecke ein Stückchen Kohle.

Verfahren.

Die Probe, welche vor der Potaschenprobe die bezeichneten Vortheile (S. 155) gewährt, (namentlich ein grösseres Bleiausbringen und einfachere, weniger Geschicklichkeit erfordernde Manipulationen) wird auf mehreren Hütten z. B. den Freiberger, in nachstehender Weise ausgeführt:

Auf den Boden der Bleitute (Taf. VI. Fig. 81) thut man mittelst der Mengkapsel (Taf. VI. Fig. 126a) 1 Probirctr. (3,75 Gramm) rohes, geglühtes oder geröstetes Erz, darauf ein Stück-

chen (20—40, bei Bleispeise 50—60, dchschn. 25—26 Pfd.) dicken Eisendraht, darauf $2\frac{1}{2}$—3 Ctr. eines Gemenges von Potasche mit 15—20 % Mehl, darüber kommt eine Lage von 30—40 Pfd. Boraxglas oder 60—70 Pfd. Glas bei basischen oder sehr quarzreichen Gangarten und zu oberst eine etwa 5 Mm. starke Kochsalzdecke (etwa 1 Ctr.). Die mit einem Tutenfuss verschlossenen Gefässe werden $\frac{3}{4}$—1 Stunde im Windofen (S. 56) erhitzt, dann herausgenommen und nach dem Erkalten in der Weise entschlackt, dass man durch Hammerschläge das Eisen von dem in einem Korne — nicht in mehreren Körnern bei zu geringer oder zu kurzer Hitze — daran sitzenden Blei durch Ausplatten trennt, letzteres zur Entfernung anhaftenden Schwefeleisens noch weiter ausplattet, die Platten abbürstet, zu einer Spirale aufrollt, bis auf Pfunde auswiegt und den Gehalt nur nach vollen 5 Pfunden angiebt. Gutgerathene Proben sind völlig dünnflüssig, zeigen nach dem Erkalten eine concave, mitten gewöhnlich mit einer Vertiefung versehene Oberfläche und unter der Kochsalzdecke liegt über Bleikönig und Eisendraht eine dichte bis feinkörnige oder blättrige schwarze homogene Schlacke. Das Eisen darf nicht völlig verschwunden sein. Fremde Schwefelmetalle in grösserer Menge zeigen die S. 151 angegebenen Einflüsse. Ein Silbergehalt wird nur unvollständig im Blei angesammelt, sondern bleibt theilweise an Schwefeleisen gebunden, ein grösserer Silber- oder Goldgehalt von 1 % und mehr muss in Abzug gebracht werden. Ein Kupfergehalt von 1 % wird vernachlässigt; bei mehr wendet man das Gaarmachen (§. 91) oder die schwedische Kupferprobe (§. 97) an.

Modificationen. Auf anderen Hüttenwerken kommen die nachstehenden Modificationen vor:

Modificationen.

Oberharzer Hütten. 1 Probircentner (5 Gramm) Bleiglanzschlieg hauptsächlich mit kieseligen Gangarten und wenig fremden Schwefelmetallen (Zinkblende, Kupferkies, Schwefelantimon) wird wie in Freiberg mit 3 Ctr Potasche und Mehl, 30 Pfd. Eisendraht in dicken Stücken und 15—20 Pfd. Borax in einem hohen Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93a) beschickt, auf die Kochsalzdecke ein Kohlenstückchen gelegt, die Scherben im heissen Steinkohlenmuffelofen (Taf. II.) bei offener Muffelmündung bis zum Aufhören des Flammens (etwa 15 Min.) schwach erhitzt, dann die Temperatur bei vor die Scherben gelegten abgeäthmeten Holzkohlen und geschlossener Muffelmündung 45 Min. bis zum starken Rothglühen gesteigert und die

Oberharzer Hütten.

heransgenommenen Proben wie in Freiberg behandelt. Man wiegt bis zu 1 Pfd. aus und es ist zwischen Probe und Gegenprobe eine Differenz von 4 Pfd. gestattet. Die Muffel fasst 24 Scherben.

Tarnowitz. Tarnowitz. Die gewöhnlichen Haushaltsproben, meist Zwischenproducte, werden in Quantitäten von 2—3 Gramm wie auf dem Oberharze in Bleischerben behandelt. Es gab ein Stufferz nach dieser Probe 75, nach der Analyse 79% Blei, ein Graben- und Herdschlieg resp. 40 und 46%.[1]) Ankauferze werden in eisernen Tiegeln probirt.

Przibram. Przibram.[2]) In die Bleitute giebt man nach einander: 3—5 Pfd. Weinstein, 20 Pfd. dicken Eisendraht, ein Gemenge von $^1/_2$ Ctr. (5 Grm.) Bleiglanz mit 120 Pfd. schwarzem Fluss (1 Salpeter und 2 Weinstein), 10—30 Pfd. Borax, dann eine Kochsalzdecke. Bei strengflüssigen, erden- und zinkhaltigen Erzen kommen zwischen Borax und Kochsalz etwa 7 Pfd. Salpeter zur Verhütung eines Hängenbleibens von Bleikörnchen an den Tiegelwänden. Die mit einem Fuss bedeckten Tuten werden in den schwach rothglühenden Steinkohlenmuffelofen (Taf. III. Fig. 29—32), dessen Rost mit bereits abgeflammten Kohlen nicht zu hoch bedeckt ist, bei geschlossenem Luftcanal und zugezogenem Essenschieber 20—25 Min. lang erhitzt, während dessen die Proben, ohne aufzusteigen, unter schwachem Aufblähen gewöhnlich schon in vollen Fluss kommen. Sinkt die Temperatur zu sehr, so schürt man etwas nussgrosse Kohlen nach, ist sie zu hoch, so wird Heiz- oder Eintrageöffnung aufgemacht. Dann giebt man unter Nachtragen von Kohlen und Oeffnen des Schiebers während 20—25 Min. eine stärkere Hitze, wobei eine lebhafte Gasentwicklung (Kochen) eintritt, nach dessen Aufhören man noch etwa 8 Min. stärkere Hitze erzeugt und dann die Proben herausnimmt. Man berechnet das Blei bei der Schiedsprobe bis auf $^1/_2$ Pfd. und es sind folgende Differenzen gestattet bei einem Bleigehalt bis zu 30 Pfd. . . . . . 2 Pfd. Differenz
„ „ 30—50 . . . . . 4 „ „
„ „ 50 u. darüber . . . 6 „ „

Joachimsthal. Joachimsthal.[3]) Ein Gemenge von 1 Probirctr. Erz mit 2 Ctr. schwarzem Fluss (16 Salpeter und 40 Weinstein) und 60 Pfd. Boraxglas wird in einer Tute, auf deren Boden sich ein

1) Oestr. Ztschr. 1865. S. 103.
2) Klasek, in Rittinger's Erfahrungen. Jahrg. 1857. S. 33.
3) Oestr. Ztschr. 1856. S. 234, 269.

40 Pfd. schwerer, etwa 25 Mm. langer Drahtstift in senkrechter Stellung befindet, unter einer 2 Ctr. schweren Kochsalzdecke im Steinkohlenmuffelofen bei geschlossener Muffelmündung und halbgeöffnetem Luftzuge in mässiger Hitze eingeschmolzen, dann 6—7 Min. lang die Temperatur durch Oeffnen der Muffelmündung erniedrigt, nach einem weiteren gleichen Zeitraum bei geschlossener Muffel die letzte Hitze gegeben und sobald das leise Knistern aufhört (nach 7—8 Min.), die Proben herausgenommen, nachdem sie im Ganzen etwa 20 Mm. im Ofen gewesen sind.

Müsen.

Müsen.[1]) Ein Gemenge von 1 Ctr. Probirgut mit 4 Ctr. rohem Fluss (2 Weinstein und 1 Salpeter) wird bei reichen Erzen mit 10—15 % Eisenfeile und bei strengflüssiger Gangart mit 10—15 Pfd. Boraxglas oder 10—15 Pfd. Spatheisenstein versetzt, in einer Bleitute mit Kochsalz bedeckt und entweder in einem gewöhnlichen Zugofen oder einem Zugofen mit Unterwind (Gebläseofen) geschmolzen. Bei Anwendung des letzteren setzt man 4 Proben ein, füllt mit Holzkohlen, zündet diese von oben an und setzt das Gebläse in Gang, sobald das Prasseln und Zischen in den Tuten aufhört. Die Schmelzung ist nach 15—20 Min. vollendet, wenn das Schäumen der Masse aufgehört hat.

Der 12—15 Tuten fassende Zugofen wird mit einem Gemenge von Koks und Holzkohlen gespeist, dieses von oben bei fest verschlossener Zugöffnung angezündet und, wenn dieselbe nach 1 Stunde durchgebrannt sind und die Verpuffung aufgehört hat, bei geschlossener Einsatzthür und geöffnetem Zuge noch 20—25 Min. lang geschmolzen. Bei gut gerathener Probe lässt sich der König leicht von der Schlacke trennen; geschieht dieses nicht oder sitzt der König höckerig in der Schlacke, so ist das Blei entweder noch nicht völlig aus derselben ausgeschmolzen oder theilweise schon als Oxyd verschlackt (übergaar). Gute Proben sollen den Bleigehalt um 1—2 % weniger, als die Analyse angeben.

Französ. und engl. Hütten.

Französische und englische Hütten. Statt Potasche verwendet man Soda ohne Kohle, steckt in die Beschickung entweder mehrere Nägel mit dem Kopfe nach unten ein, drückt die Beschickung fest an dieselben, streut Borax darüber und giebt eine Kochsalzdecke oder man thut in die Beschickung ein hufeisenförmig gekrümmtes Eisenblech, dessen Schenkel man,

1) Preuss. Ztschr. 1862. X. 176.

an der hervorragenden Krümmung gefasst, so lange in der geschmolzenen Beschickung herumbewegt, bis sich beim Herausnehmen keine Bleikügelchen mehr daran zeigen.

Werth dieser Probe.

2) Schmelzen in eisernen Tiegeln mit Fluss- und Reductionsmitteln (Belgische Probe).

Dieses einfache und leicht auszuführende Verfahren zeichnet sich vor dem eben beschriebenen dadurch aus, dass man hinsichtlich des Eisenzusatzes keinen Fehler begehen und die Proben in kürzerer Zeit abführen kann (10—15 Min.), ohne aber gewöhnlich mehr als 4 Proben zu gleicher Zeit in den Windofen zu stellen. Dadurch dass man grössere Mengen Probirgut (bis zu 50 Gramm) verwendet und sich die entstehenden Verluste, welche bei viel oder wenig Probirgut nahezu gleich sind, auf eine grössere Einwage vertheilen, erhält man etwas genauere Resultate als nach der vorigen Probe; diese können sich aber den bei letzterer erhaltenen dadurch fast ganz nähern, dass beim Ausgiessen des Bleies aus den eisernen Tiegeln (Taf. VI. Fig. 91, 92) Metallkörnchen an den Wänden hängen bleiben und eine besondere Bleiverflüchtigung stattfindet, welche man beim Schmelzen mit schwarzem Fluss und Eisen und Erkaltenlassen der Probe nicht hat. Während bei Proben in der Bleitute gewöhnlich nicht unter 4 % Differenz gestattet sind, differiren die Proben in eisernen Tiegeln häufig nicht über 2 %.

Beispiele.

Das Schemelzverfahren wird auf verschiedenen Hüttenwerken in nachstehenden Modificationen ausgeführt:

England. Zu Par in Cornwall mengt man 400 Grän (circa 26 Grm.) Erz mit 600 Grän Soda, 70 Grän Borax und etwas Flussspath in einer kupfernen Mengkapsel (Taf. VI. Fig. 126b), thut das Gemenge in den glühend aus dem Windofen genommenen Eisentiegel (S. 88), giebt eine Kochsalzdecke, indem man vorn in die Mengkapsel die Beschickung und dahinter das Kochsalz bringt, stellt den unbedeckten Tiegel wieder zwischen die glühenden Koks und lässt, nachdem die Einsatzöffnung des Ofens mit Deckel versehen, 8—10 Min. lang schmelzen. Der Windofen wird beim Anfeuern mit brennendem Torf, Holzkohlen etc. auf dem Roste versehen, dann mit Koks. Sind diese durchgeglüht, so stampft man sie bis zum Fuchs fest und setzt in darin gemachte Oeffnungen die Tiegel, welche offen bleiben und nach dem Wegschieben des Ofendeckels das Verhalten ihres Inhaltes erkennen lassen. Ist die Kokssäule um einige Zoll gesunken, so wird sie wieder bis zum Fuchs ergänzt. Der

Windofen muss so niedrig stehen, dass man die Tiegel mit einer Backenzange (Taf. VII. Fig. 130 d) bequem einsetzen kann.

Nachdem die Masse in Fluss gekommen, rührt man sie mit einem eisernen Haken um und entleert den Inhalt des mit der Backenzange herausgenommenen Tiegels in einen Einguss (Taf. VII. Fig. 133), welchen man dann am Griff fasst, erst an der Unterseite, dann ganz in Wasser taucht, umkippt und nach vollständigem Kaltwerden den König entschlackt. Ein Tiegel hält 16—20 Schmelzungen aus.

Genauere Resultate (Ausbringen von 85 % aus reinem Bleiglanz) erhält man, wenn beim Ausgiessen des Bleies die Schlacke mittelst eines Holzstabes im Tiegel zurückgehalten, nochmals mit Soda oder Potasche eingeschmolzen und das dabei noch gesammelte Blei mit dem Hauptkönig verwogen wird. Auch schwenkt man wohl die ihres Inhaltes entleerten Tiegel mit flüssiger Soda aus. Namentlich bei armen Substanzen empfiehlt es sich, die Schlacke nochmals mit Potasche oder Soda einzuschmelzen und dann auszugiessen. Nach jedem Schmelzen kratzt man den Tiegel mit einem Haken aus, nachdem er wohl zuvor in Wasser theilweise abgekühlt ist, und setzt ihn dann wieder ins Feuer.

Belgien.

Belgien.[1]). Man verwendet als Beschickungen z. B. 10 Grmm. Bleiglanz, 28 Grmm. Soda und 5 Grmm. Borax oder 10 Grmm. Bleiglanz, 10 Grmm. Soda und 10 Grmm. Weinstein bei einer Kochsalzdecke, wo dann das Schmelzen etwas länger dauert. Nach dem Ausgiessen schwenkt man den Tiegel mit flüssiger Soda aus und erhält bis auf 1 % genaue Resultate.

Carthagena.

Carthagena. Zur Vermeidung eines Rückhaltes an Bleigranalien in den Schlacken wendet man eine mit 3 konischen Vertiefungen versehene Eisenform an, giebt in jede die noch besonders mit Eisenfeile versehene Beschickung, schiebt die bedeckte Form horizontal auf den Rost, nimmt sie nach eingetretenem dünnen Flusse heraus und lässt ihren Inhalt, ohne auszugiessen, erkalten.

Tarnowitz.

Tarnowitz. Von anzukaufenden Erzen (S. 158) schmilzt man 50 Gramm mit schwarzem Fluss, Borax und Kochsalzdecke in schmiedeeisernem Tiegel im Windofen. Während diese Proben nicht über 2 % von einander differiren, sind bei der Probe mit

1) B. u. h. Ztg. 1864. S. 56.

schwarzem Fluss und Eisen in der Bleitute (S. 158) 4 % Differenz gestattet.

LEVOL's Probe.

3) LEVOL's Probe mit Cyankalium und Blutlaugensalz.[1]) Durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Bleiglanz mit 100 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und 50 Thln. Cyankalium wird wegen der kräftigen entschwefelnden Wirkung (S. 129) des letzteren in niedrigerer Temperatur (Kirschrothgluth) und der feineren Zertheilung des Eisens im Blutlaugensalze als bei den vorhergehenden Proben, das höchste Bleiausbringen (nach LEVOL aus reinem Bleiglanz 84—84,5 %) erzielt, nach KUPFERSCHLÄGER[2]) aber nur dadurch, dass das Blei Eisen aus dem Blutlaugensalz aufnimmt. Bei einem Antimongehalt des Erzes erfolgt ein spröder Regulus. Ein Zinkblendegehalt führt zu grösserer Bleiverflüchtigung, ein grösserer Erdengehalt zu minderem Bleiausbringen, so dass sich die Probe nur für die reichsten Erze eignet.

Auf Belgischen Hütten[3]) erhielt man beim Zusammenschmelzen von 15 Gramm Bleiglanz, 15 Gramm entwässertem Blutlaugensalz und 8 Gramm Cyankalium in einem Thontiegel einen Bleikönig, frei von Eisen und Zink, aber antimonhaltig.

2. Kapitel.

Geschwefelte Substanzen mit einem grossen Gehalt an fremden Schwefel- und Arsenmetallen und ohne ein Uebermass von Erden.

Probirmethoden.

§. 77. Allgemeines. Erze von der angegebenen Beschaffenheit, durch alkalische Zuschläge oder durch solche gemeinschaftlich mit Eisen zerlegt, geben ein sehr unreines Blei und wegen reichlicher Schwefelsalzbildung eine bedeutende Bleiverschlackung. Solche Substanzen müssen vor dem Schmelzen mit Reductions- und Solvirungsmitteln vollständig abgeröstet (Röstreductionsprobe) oder zur Erzielung genauerer Resultate auf nassem Wege durch die Schwefelsäureprobe untersucht werden.

Verfahren.

§. 78. Röstreductionsprobe. Erze mit einem grösseren Gehalt an Zinkblende, Schwefel-, Kupfer- und Arsenkies, Schwefel-

1) B. u. h. Ztg. 1856. S. 319.
2) B. u. h. Ztg. 1861. S. 170.
3) B. u. h. Ztg. 1864. S. 56.

antimon, Kupferbleisteine etc. werden auf einem mit Kreide oder Röthel ausgestrichenen Röstscherben je nach dem Bleigehalt zu 1 oder 2 Ctr. erst für sich, dann unter wiederholtem Aufreiben und Einmengen von Kohle und zuletzt durch Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak möglichst vollständig abgeröstet (S. 28), wobei die fremden Schwefelmetalle und auch der grösste Theil Schwefelblei in Oxyde übergehen, aber auch ein geringer Theil, namentlich des Bleies, als schwefelsaures Salz zurückbleibt. Unterwirft man nun das Röstgut einem reducirenden und solvirenden Schmelzen mit schwarzem Fluss, Borax und Glas bei nicht zu hoher Temperatur, so werden durch letztere Zuschläge die fremden Metalloxyde verschlackt, durch ersteren das Bleioxyd zu Blei, aber auch das schwefelsaure Bleioxyd zu Schwefelblei reducirt und dieses dann von dem Kali zum Theil entschwefelt. Vorhandene Erden gehen ebenfalls in die Schlacke ein.

Mängel des Verfahrens.

Dieses Verfahren leitet an mehreren Uebelständen. Das Rösten ist langwierig, bei der nicht bekannten Zusammensetzung des Röstgutes veranlasst ein Ueberfluss von Solvirungsmitteln (Borax, Glas) die Verschlackung von Blei, ein Mangel daran begünstigt die Reduction fremder Oxyde und somit die Verunreinigung des Bleies durch deren Radicale und zwar um so mehr, je höher man die Temperatur anwendet. Man erhält somit sehr unsichere Resultate, welche nur da Werth haben, wo der Schmelzprozess im Grossen in ähnlicher Weise, wie im Kleinen ausgeführt wird (Unterharz). Da der Bleiglanz beim Rösten zerknistert, so muss ein daran reicheres Erz zuvor feingerieben werden.

Beispiele.

Als Beispiele sind anzuführen:

Unterharz.

Communion-Unterharz. Die mit viel fremden Schwefelungen (namentlich Schwefelkies und Zinkblende) und auch Erden verunreinigten Bleierze des Rammelsberges bei Goslar kommen, nachdem sie im Grossen bereits 3mal geröstet, in diesem Zustande zur Probirung und enthalten nur 6—8 % Blei. 2 Ctr. à 3,75 Grmm. werden 10—15 Minuten bei schwacher Rothgluth im Röstscherben erhitzt, dann unter Verstärkung der Temperatur und öfterem Drehen des Scherbens noch weitere 10—15 Min. mit Hut (S. 28) geröstet. Hierauf reibt man auf, röstet wieder ½ Stunde, thut auf die herausgenommenen glühenden Proben Unschlitt (Abbrennen), bringt sie in starke Rothgluth, wiederholt Aufreiben und Abbrennen noch mehrmals, giebt zuletzt

noch eine etwa 2stündige starke Rothglühhitze bei geschlossener Muffelmündung und beendigt die 6—8 Stunden dauernde Röstung, wenn keine schweflige Säure sich mehr entwickelt. Man theilt hierauf das Röstgut auf der Wage, beschickt jeden Theil mit dem 3—4fachen schwarzen Fluss, 1 Löffelchen voll Borax und 1 Löffelchen voll Glas in einem hohen Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93a), bedeckt mit Kochsalz und schmilzt die Proben in einem Holzkohlenmuffelofen nach dem Abflammen 20—30 Min. bei nicht zu hoher Temperatur.

Schemnitz.

Schemnitz. 1 Ctr. Röstgut wird mit 2 Ctr. schwarzem Fluss (2 Weinstein und $1^{3}/_{4}$ Salpeter) und 6—8 Pfd. Boraxglas beschickt.

Verfahren für antimonfreie Substanzen.

§. 79. Schwefelsäureprobe. Diese giebt das beste Bleiausbringen und ein reines Bleikorn, wenn Antimon nicht vorhanden ist. 1 Ctr. fein geriebenes Erz wird in einem Kolben bis zur Zersetzung mit Königswasser digerirt, einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt, damit zur Trockne gedampft, die trockne Masse mit einigen Tropfen Schwefelsäure angefeuchtet, um basische Salze löslich zu machen, die Masse mit Wasser etwas digerirt, der aus unlöslichen Erden und schwefelsaurem Bleioxyd bestehende Rückstand abfiltrirt, ausgewässert, das Filter zwischen Fliesspapier getrocknet, dann nebst Inhalt in einem bedeckten Röstscherben schwach geglüht, nach dem Erkalten fein gerieben und mit dem $2^{1}/_{2}$—3fachen Potasche und Mehl und einem 10—25 Pfd. schwerem Eisendraht bei einer Kochsalzdecke nach dem Abflammen etwa 15—20 Min. lang unter der Muffel in einem hohen Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93a) oder in einer Bleitute im Muffel- oder Windofen wie oben angegeben (S. 156) geschmolzen. Bei kupferhaltigen Substanzen lässt sich im Filtrat nach der schwedischen Probe der Kupfergehalt bestimmen.

Verfahren für antimonhaltige Substanzen.

Bei einem Antimongehalt des Probirgutes bleiben beim schwefelsauren Bleioxyd antimonsaures Bleioxyd, antimonsaures Antimonoxyd etc. zurück und beim Schmelzen mit Potasche, Mehl und Eisen in vorhinniger Weise geht das Antimon theilweise ins Blei über. In solchem Falle schliesst man das Probirgut mittelst starker Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure auf, neutralisirt alsdann mit Soda, fügt schwefelhaltiges Schwefelnatrium (S. 139) hinzu, digerirt zur Ausziehung des Schwefelantimons etwa $^{1}/_{2}$ Stunde, kocht auf, filtrirt, wäscht mit schwefelnatriumhaltigem Wasser aus, tröpfelt auf den Rand

des Filters heisses Königswasser, wobei sich der Rückstand vom Filter ablöst, spritzt denselben durch das durchstossene Filter in ein Digerirglas, löst in Königswasser auf, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne und verfährt mit der eingetrockneten Masse weiter wie oben.

3. Kapitel.

Bleiarme geschwefelte Substanzen mit einem grossen Ueberschuss von erdigen Bestandtheilen.

§. 80. Allgemeines. Derartige Substanzen, z. B. Fluthafter, müssen in grösseren Quantitäten zur Probe angewandt und mit den kräftigsten Solvirungsmitteln behandelt werden, wenn man auf trocknem Wege überall ein brauchbares Resultat erhalten soll. Auch giebt man wohl zur Ansammlung des Bleies einen Silberzusatz. Durch ein vorsichtiges Schlämmen (S. 18) des Probirgutes lässt sich zuweilen das Schmelzen vereinfachen. Im Allgemeinen sind aber alle diese Proben unsicher.

Unsicherheit der Proben.

Folgende Methoden sind in Anwendung gebracht:

Probirmethoden.

1) 100 Grmm. Probemehl werden mit 100—150 Grmm. Aetznatron und 150—250 Grmm. calcinirter Soda (oder dem entsprechenden Kalisalze) in einem hessischen Tiegel gemengt und in das Gemenge ein hufeisenförmig gebogenes Eisenblech von etwa 25 Mm. Breite und 4 Mm. Dicke so eingestreckt, dass seine Schenkel den Boden berühren, die Krümmung aber aus der Beschickung hervorragt. Nachdem bei einer Kochsalzdecke der Inhalt des Tiegels in einem gut ziehenden Windofen in Fluss gebracht, bewegt man das Eisen so lange in der Masse umher, bis sich beim Herausnehmen keine Bleikügelchen mehr daran wahrnehmen lassen, und wiegt nach dem Erkalten und Entschlacken das ausgeschiedene Blei.

2) Weniger genau ist das Verfahren, 2 Ctr. (10 Grmm.) Probirgut mit dem 3—4fachen Potasche und einem Löffelchen voll Borax in einem hohen Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93a) zu mengen, 30—50 Pfd. feine Silberschnitzeln oder Körnchen darüber zu vertheilen, bei einer Kochsalzdecke nach Art einer Potaschenprobe (S. 152) zu schmelzen und dabei nur die erste und letzte Hitze etwas länger als gewöhnlich dauern zu lassen. Aus dem Mehrgewicht an Silber erfährt man den Bleigehalt, wenn im

Probirgut nicht auch andere Stoffe sich befinden, welche mit dem Silber eine Verbindung eingehen.

3) Enthält silberhaltiger Bleiglanz keine anderen Silbererze beigemengt, so kann man bei Fluthaftern, welche aus einem Bleiglanzschlieg mit bekanntem Blei- und Silbergehalt erfolgt sind, den Bleigehalt der After ihrem Silbergehalt proportional berechnen, der sich hinreichend genau bestimmen lässt. Enthielt z. B. der Bleiglanzschlieg 60 Pfd. Blei und 10 Pfdthl. Silber im Centner, der zugehörige After aber 0,1 Pfdthl. Silber, so ergiebt sich der Bleigehalt des letzteren zu $\frac{60 . 0,1}{10} = 0,6$ Pfd.

II. Abschnitt.

Oxydirte Erze und Producte.

Theorie.

§. 81. Allgemeines. Die hierher gehörenden Substanzen bedürfen entweder nur eines reducirenden oder eines gleichzeitigen solvirenden Schmelzens unter einer Kochsalzdecke oder bei einem Gehalt an Schwefel, Arsen, Schwefelsäure oder Arsensäure eines Zusatzes von Eisen. Als Reductionsmittel verwendet man schwarzen Fluss oder Potasche und Mehl (S. 113), denen man noch 5—10 % Kohlenstaub oder entsprechend Mehl (30 – 35 %) zusetzt. Neben dem kohlensauren Kali für saure, dienen für basische Substanzen Glas und Borax als Auflösungsmittel, letzterer auch bei kieselerdereichen strengflüssigen Substanzen als Flussmittel. Je nach der Reichhaltigkeit und Strengflüssigkeit der Probesubstanz bedarfs zum Schmelzen kürzerer oder längerer Zeit, sowie niederer oder höherer Temperatur.

In der Bleiverbindung enthaltene leicht reducirbare fremde Metalloxyde (Antimon-, Kupfer-, Wismuth-, Zinnoxyd etc.) geben ein unreines Blei, welches häufig nur auf nassem Wege gereinigt werden kann. Ein Antimon- und Kupfergehalt lassen sich auf die S. 164 angegebene Weise beseitigen.

Schmelzmethoden.

§. 82. Schmelzmethoden. Nach den im vorigen §. ausgesprochenen Grundsätzen können für oxydirte Substanzen nachstehende Schmelzmethoden in Anwendung kommen:

Reducir. Schmelzen.

1) Reducirendes Schmelzen mit schwarzem Fluss. Schwefelfreie Bleiglätte, Mennige, schwefelfreier

Abstrich. 1 Probircentner wird mit dem Dreifachen schwarzen Fluss oder Potasche und 30—35 % und mehr Mehl bei einer Kochsalzdecke in einer Tute oder einem hohen Bleischerben nach dem Abflammen im Muffelofen während 20—30 Min., im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme während 13—15 Min. in völligen Fluss gebracht. Abstrich ist strengflüssiger, als Glätte, und giebt ein antimonhaltiges sprödes Bleikorn, welches beim nochmaligen Umschmelzen mit Potasche reiner wird, indem sich Antimon theilweise verschlackt. Bei einem Schwefelgehalt der Glätte und des Abstrichs fügt man zur Beschickung 5—10 % Eisen.

Weiss-, Gelb-, Roth-, Grün- und Scheelbleierz werden wie die vorhergehenden Substanzen behandelt, wobei die ans Bleioxyd gebundene Säure entweder entweicht (Weissbleierz) oder sich bei nicht zu hoher Schmelztemperatur mit dem Alkali verbindet (Gelb-, Grün-, Scheelbleierz) oder zu Oxyd reducirt wird, welches sich ebenfalls mit dem Alkali vereinigt (Rothbleierz). Die Anwesenheit strengflüssiger Erden kann einen Zusatz von 20—30 % Boraxglas, sowie längere Schmelzzeit erfordern, bis Alles in dünnen Fluss gerathen ist. Bei einem Arsengehalt des Grünbleierzes fügt man 5—10 % Eisen zu.

2) Reducirendes und solvirendes Schmelzen.

Reduc. solvir. Schmelzen.

Bleiischer Herd, wird wie Glätte verschmolzen, nur giebt man zur Verschlackung des Kalkgehaltes einen Zuschlag von 25—50 % Borax oder Glas. — Bleischlacken mit $^1/_4$ bis mehreren Procenten Blei als: saure strengflüssige Erzschlacken werden (1—2 Ctr. je nach dem Bleigehalt) mit dem 3fachen Potasche und Mehl, 20—40 Pfd. Borax und bei einem Schwefelgehalt (wenn sie nicht vorher abgeröstet sind) mit 5—10 Pfd. Eisen beschickt und unter einer Kochsalzdecke nach dem Abflammen unter der Muffel 1—1$^1/_2$ Stunden je nach ihrer Strengflüssigkeit in heller Rothglühhitze geschmolzen, damit sich die reducirten Bleitheilchen aus der hinreichend dünnflüssigen Schlacke zu einem Korn vereinigen können. Bei sehr armen, $^1/_4$—$^1/_2$ % Blei enthaltenden Schlacken vertheilt man wohl als Ansammlungsmittel für das Blei über die Beschickung einige Pfund (in Przibram z. B. 3 Pfd.) feine Silberschnitzeln gleichmässig. — Basische leichtflüssigere Erzschlacken, sowie Bleisteinschlacken erhalten neben Potasche, Mehl und, wenn nöthig, 5—10 % Eisen einen Zuschlag von 50—100 % Boraxglas oder Glas oder beides zusammen und man schmilzt im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme $^1/_2$—$^3/_4$, im

Muffelofen nach dem Abflammen ³/₄—1 Stunde. — Abstrich- und Glättefrischschlacken mit bis 20% Blei und mehr schmilzt man mit dem 3fachen Potasche und Mehl (25—30% von ersteren) und 20—25 Pfd. Boraxglas unter einer Kochsalzdecke im Windofen ½—¾, im Muffelofen ¾—1 Stunde oder weniger bis zum Eintritt völligen Flusses.

Reduc.-präcipit. Schmelzen.

3) Reducirendes oder solvirend-reducirendes Schmelzen mit Eisen bei schwefel- oder arsenhaltigen Substanzen.

Abzug, Bleirauch, Bleivitriol, Geschur und Gekrätz, Flammofenrückstände etc. schmilzt man wie Abstrich, nur mit Zusatz von 10—30% Eisen je nach dem Bleigehalt.

Manche Glätte, Abstrich, Herd und Bleischlacken mit einem Schwefelgehalt behandelt man wie die gleichnamigen Producte, aber bei Zusatz von 5—10% Eisen.

III. Abschnitt.

Bleilegirungen.

Probirmethoden.

§. 83. **Allgemeines.** Auf trocknem Wege lässt sich in Legirungen das Blei nur selten und dann um so ungenauer bestimmen, je ärmer die Legirung, z. B. aus der Differenz durch Gaarmachen eines bleiischen Kupfers.

Man muss deshalb den nassen Weg anwenden und zwar giebt in manchen Fällen (z. B. für Werkblei, Hartblei, Kiehnstöcke, Darrlinge etc.) die Schwefelsäureprobe brauchbare Resultate.

Modificationen.

§. 84. **Schwefelsäureprobe.** Dieselbe erleidet einige Modificationen, je nachdem die Bleilegirung Antimon oder Zinn enthält oder nicht.

Antimon- und zinnfreie Legir.

1) Von antimon- oder zinnfreien Legirungen wird 1 Ctr. durch Salpetersäure zersetzt, die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und die trockne Masse wie S. 164 angegeben weiter behandelt. Entsteht beim Lösen in Salpetersäure ein weisses krystallinisches Salz, so kann dies in Salpetersäure unlösliches, bei Zusatz von Wasser aber lösliches salpetersaures Bleioxyd sein.

Antimonhalt. Legir.

2) Antimonhaltige Bleilegirungen hinterlassen beim Lösen in Salpetersäure einen auch bei Wasserzusatz unlöslichen

weissen Rückstand, welcher je nach dem Concentrationsgrad und der Menge der Säure Antimonoxyd, Antimonsäure, antimonsaures Antimonoxyd und antimonsaures Bleioxyd enthalten kann und beim Abdampfen mit Schwefelsäure entweder gar nicht oder nur unvollständig gelöst wird. Derselbe bleibt beim schwefelsaurem Bleioxyd zurück und macht das daraus ausgeschmolzene Blei antimonhaltig.

In solchem Falle behandelt man 1 Ctr. Probirgut wie ein antimonhaltiges Erz (S. 164).

Zinnhaltige Legirungen.

3) Zinnhaltige Legirungen oxydirt man durch mässig starke Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt das entstandene unlösliche, allerdings nicht ganz bleifreie Zinnoxyd ab, wäscht aus, dampft das Filtrat mit Schwefelsäure zur Trockne und behandelt die trockne Masse wie bei einer Erzprobe (S. 164) weiter. Der Rückstand auf dem Filter kann noch auf Zinn probirt werden.

II. Kupfer.

Eintheilung d. Kupferproben.

§. 85. Allgemeines. Es giebt eine grosse Anzahl von Kupferproben auf trocknem, gewichts- und massanalytischem und colorimetrischem Wege von verschiedenem Werthe. Am zeitraubendsten, kostspieligsten und ungenauesten sind die Proben auf trocknem Wege, weshalb man dieselben neuerdings auf Hüttenwerken vielfach durch einfachere und sicherere Proben auf nassem Wege ersetzt hat.

Classification der Kupferproben.

§. 86. Classification der Kupferproben. Die Auswahl einer Probirmethode hängt theils von dem Kupfergehalt der Substanz, theils von ihrer chemischen Zusammensetzung ab und lassen sich in dieser Beziehung die am häufigsten angewandten Methoden wie folgt classificiren:

I. Proben auf trocknem Wege.

Dieselben werden um so ungenauer, je kupferärmer das Probirgut.

A. Substanzen, welche das Kupfer an Schwefel, Antimon oder Arsen gebunden enthalten, als: Kupferkies $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}\,\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$ mit 34,59 Cu; Buntkupfererz mit 56—58% Cu als $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}{}^{3}\,\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$, mit 60—64% als $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}{}^{9}\,\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}{}^{2}$ und mit 70% als $(\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}, \overset{\prime}{\mathrm{Fe}})^{27}\,\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Fe}}$; Kupferglanz $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}$ mit 79,86 Cu; Kupferindig $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}}$ mit 66,48 Cu; Silberkupferglanz $\overset{\prime}{\mathrm{Ag}} + \overset{\prime}{\mathrm{Cu}}$ mit 31,19 Cu und 53,08 Ag; Cuproplumbit $\overset{\prime}{\mathrm{Cu}} + 2\,\overset{\prime}{\mathrm{Pb}}$ mit

19,92 Cu und 65,01 Pb; Fahlerz und zwar Antimonfahlerz $(\acute{Fe}, \acute{Zn})^4 \overset{'''}{Sb} + 2 (\acute{Ag}, \acute{\bar{Cu}})^4 \overset{'''}{Sb}$ mit 15—37 Cu und 3—17, selten bis 32 Ag, Arsenfahlerz von verschiedener Zusammensetzung, z. B. $(\acute{\bar{Cu}}, \acute{Fe})^7 \overset{'''}{As}^2$ mit 41—51 Cu, Arsen-Antimonfahlerz, quecksilberfrei mit 30—40 Cu und 0,3—10 Ag, quecksilberhaltig mit 30—36 Cu, 0—0,33 Ag und 0,5—17 Hg; Bournonit $\acute{\bar{Cu}}^3 \overset{'''}{Sb} + 2\acute{Pb}^3 \overset{'''}{Sb}$ mit 13,03 Cu und 42,54 Pb.; Enargit $\acute{\bar{Cu}}^3 \overset{'''''}{As}$ mit 48,2 Cu; Kupfersteine $(\acute{Fe}, \acute{Zn}, \acute{Pb}) (\acute{\bar{Cu}}, \acute{\bar{Fe}})^2$; Kupferspeisen, Verbindungen von As mit Cu, Fe, Ni, Co, und gemengt mit $\acute{Fe}, \acute{\bar{Fe}}, \acute{Pb}, \acute{\bar{Cu}}, \acute{Zn}, \acute{Ag}, \overset{'''}{Sb}, \overset{'''}{As}$, Siliciummetallen etc.

1) Deutsche Kupferprobe. Rösten, Schmelzen auf Schwarzkupfer und Gaarmachen desselben auf der Capelle oder auf dem Scherben.

2) Englische oder cornische Kupferprobe. Rohschmelzen auf Stein, Schwarzmachen des gerösteten Steins, Gaarschmelzen des Schwarzkupfers und Schlackenschmelzen.

B. Oxydische und gesäuerte Substanzen, als: Rothkupfererz $\dot{\bar{Cu}}$ mit 88,8 Cu; Kupferschwärze $\dot{Cu}$ mit 79,8 Cu; Malachit $\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$ mit 57,3 Cu, Lasur $2\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$ mit 55,1 Cu; Kupfervitriol $\dot{Cu}\dddot{S} + 5\dot{H}$ mit 25,3 Cu; Kieselkupfer als Dioptas $\dot{Cu}^3 \dddot{Si}^2 + 3\dot{H}$ mit 39,9 Cu und Kupfergrün $\dot{Cu}^3 \dddot{Si}^2 + 6\dot{H}$ mit 35,7 Cu; Atacamit $CuCl + 3\dot{Cu} + 3\dot{H}$ mit 59,4 Cu und $2(CuCl + 3\dot{Cu}) + 9\dot{H}$ mit 56 Cu; Phosphorkupfer, Kupferphosphat mit wechselnden Mengen Kupferoxydhydrat und 50—56 Cu; Kupferarseniate mit 20—35 Cu; kupferhaltige Schlacken, Krätzen, Pickschiefer, geröstete Erze, desgl. Leche und Speisen etc.

1) Schmelzen auf Schwarzkupfer und Gaarmachen desselben.

2) Rösten mit Kohle bei Anwesenheit von Schwefel- und Arsensäure, Schwarz- und Gaarmachen.

C. Kupferlegirungen und gediegen Kupfer, werden auf Capelle oder Scherben gaargemacht, insofern sie nicht zu viel fremde Beimengungen enthalten, in welchem Falle der nasse Weg vorzuziehen.

II. Proben auf nassem Wege.

A. Gewichtsanalytische Proben für reichere und ärmere Substanzen.

1) Modificirte schwedische Probe für Gehalte bis zu etwa 1 % Cu.

2) Kupfersulphürprobe, auch für niedrigere Gehalte.

B. Massanalytische Methoden.

1) Probe mit Cyankalium nach PARKES.

2) PELOUZE's Probe mit Schwefelnatrium.

C. Colorimetrische Proben.

1) HEINE's Probe für sehr kupferarme Substanzen.

2) Proben von JACQUELIN, v. HUBERT und MÜLLER für reicheres und ärmeres Probirgut.

I. Abschnitt.

Trockne Proben.

§. 87. Allgemeines. Die Proben auf trocknem Wege sind zeitraubend und kostspielig, erfordern viel Uebung und geben um so ungenauere Resultate, je ärmer das Probirgut ist. Beim Rösten führt das erforderliche wiederholte Aufreiben leicht zu mechanischen Verlusten und es bedarf einer vollständigen Entfernung des Schwefels, wofür man kein ganz sicheres Erkennungsmittel hat; beim Schwarzmachen beeinflussen der Grad der Röstung, die Temperatur und die Wahl der Beschickung das Resultat und beim Gaarmachen, einem viel Uebung erfordernden unbequemen Prozess, findet stets eine grössere oder geringere Kupferschlackung statt.

Werth dieser Proben.

Auch die Anwesenheit gewisser Substanzen im Probirgut übt einen beachtenswerthen Einfluss auf das Resultat aus. Während Antimon, Arsen und Zink nicht schaden und bis auf geringe Mengen verflüchtigt werden, führt Blei beim Rösten leicht zu Sinterungen und somit zu unvollständiger Entfernung des Schwefels und auch zu grössern Verschlackungsverlusten beim Gaarmachen. Gold und Silber sammeln sich entweder vollständig (deutsche Kupferprobe) oder unvollständig (englische Kupferprobe) im Gaarkupfer an und lassen sich darin durch Abtreiben mit einer grössern Menge Blei bestimmen. Kobalt und Nickel gehen zum grössten Theil ins Gaarkupfer, machen somit das Resultat ungenau und erfordern eine vorherige Scheidung auf nassem Wege. Zinn erschwert, weil es sich theils

verschlackt, theils im Kupfer bleibt, die Bestimmung des letzteren.

Wegen dieser Uebelstände ist die trockne Kupferprobe auf vielen Hüttenwerken durch eine nasse Probe, meist die Schwefelsäure-, Kupfersulphür- oder Cyankaliumprobe zur genauern Kupferstimmung, namentlich in anzukaufenden Erzen und Producten ersetzt und seltener zur Probirung von Erzen (England), als von Zwischenproducten (Lechen, Schwarzkupfer) behuf Controle des Hüttenprozesses oder Prüfung der Qualität des ausgebrachten Kupfers noch beibehalten.

Eintheilung d. trocknen Proben.

Man unterscheidet die deutsche und englische Kupferprobe. Zuweilen stellt man mit kupferarmen Substanzen Probeschmelzungen im Grossen an und untersucht dann die dabei fallenden Producte auf ihren Kupfergehalt, z. B. im Mansfeld'schen Kupferschiefer.

1. Kapitel.

Deutsche Kupferprobe.

Theorie der deutschen Kupferprobe.

§. 88. **Allgemeines.** Die deutsche Kupferprobe beruht auf folgenden chemischen Thatsachen: ursprünglich im oxydischen Zustande vorhandene oder durch eine möglichst vollständige Röstung in solchen versetzte schwefel-, arsen- oder antimonhaltige Substanzen werden einem reducirenden und solvirenden Schmelzen (Schwarzmachen) bei einer gewissen Temperatur unterworfen, bei welcher das Kupferoxyd reducirt und die fremden Metalloxyde nebst vorhandenen Erden verschlackt werden sollen. Da man die Temperatur hierbei nicht völlig in der Gewalt hat, so reduciren sich neben Kupfer auch andere Metalle (Eisen, Zink, Blei, Zinn, Wismuth, Nickel, Kobalt, Antimon, Arsen etc.) und geben damit Schwarzkupfer. Durch ein solvirend-oxydirendes Schmelzen (Gaarmachen) wird dieses in reines Kupfer (Gaarkupfer) verwandelt, indem sich die leichter oxydabeln fremden Metalle verschlacken, während die edlen oder mit dem Kupfer auf nahezu gleicher Stufe der Oxydirbarkeit stehenden Metalle (Nickel, Kobalt) mehr oder weniger beim Kupfer bleiben und das Resultat der Probe beeinträchtigen.

Probirmethoden für die verschiedenen Substanzen.

Hiernach kann man Kupferlegirungen sofort dem Gaarmachen, oxydische Substanzen dem Schwarzmachen oder,

wenn sie reich und von andern reducirbaren Metallen frei sind, gleichwie gediegen Kupfer sofort einem Schmelzen auf Gaarkupfer unterwerfen (z. B. Rothkupfererz, Kupfercarbonate, Atacamit); Substanzen mit einem Gehalt an Schwefel, Antimon, Arsen oder den Säuren dieser Radicale bedürfen einer sorgfältigen Abröstung, namentlich die schwefelhaltigen, worauf sie einem reducirend-solvirenden Schmelzen auf Schwarzkupfer, seltener gleich auf Gaarkupfer (z. B. Kupferglanz, bleifreie Kupferconcentrationssteine) unterworfen werden.

Den im Vorhergehenden angeführten Operationen lässt man zum möglichst vollständigen Ausbringen des Kupfers wohl noch ein Schmelzen des Erzes auf Stein, der dann zur Röstung gelangt, in nachstehenden Fällen vorangehen:

a) Enthält das Probirgut schwefelsaure Salze, welche sich beim Rösten nicht zersetzen lassen (Gyps, Schwerspath etc.) und demnächst beim Schwarzmachen zur Bildung von Schwefelkupfer Veranlassung geben würden, so muss man 1 Probircentner davon mit 1 Ctr. Boraxglas, 1 Ctr. Glas, 10 Pfd. Kolophonium, — und bei nicht hinreichendem Schwefelgehalt mit 20 Pfd. Schwefel und 20—25 Pfd. kupferfreiem Schwefelkies — in einer Kupfertute gemengt, mit Kochsalz bedeckt und einem Kohlenstückchen darauf (S. 112), bei bedeckter Tute etwa $^1/_2$ Stunde in der Muffel oder $^3/_4$ Stunden im Windofen schmelzen, bis die Masse in völligen Fluss gekommen ist. Dabei bildet sich unter Verschlackung der Erden ein kupferhaltiger Lech, welcher wie Erz geröstet wird. Gyps erzeugt sich beim Rösten leicht, wenn das Probirgut neben Schwefelmetallen Kalkspath enthält.

b) Von armen oxydischen Erzen wird 1 Probircentner in einer Kupfertute auf eine Unterlage von 20—25 Pfd. kupferfreiem Schwefelkies und 20 Pfd. Schwefel gethan, darauf ein Gemenge von 1 Ctr. Boraxglas, 1 Ctr. Glas und 20—25 Pfd. Kolophonium geschüttet, eine Kochsalzdecke gegeben und wie vorhin behandelt.

c) Arme geschwefelte Erze werden in Quantitäten von 5–10 und mehr Centnern mit 15—20% kupferfreiem Schwefelkies und 50—100% Borax in vorhinniger Weise auf Rohstein verschmolzen; auch beschickt man wohl das zuvor geröstete Erz mit 20% Schwefelkies, 20% Schwefel und der hinreichenden Menge Borax und Glas. Der Kupferverlust bei diesem Concentrationsschmelzen ist geringer, als bei directem Schmelzen

des gerösteten Erzes auf Schwarzkupfer, weil sich dabei ein geringer Kupfergehalt fast ganz in den verschlackten Erden verliert.

Vorbereitung nickel- und kobalthaltiger Substanzen.

Bei einem geringen Kupfergehalt lässt sich in nickel- und kobalthaltigen Substanzen das Kupfer nach der PLATTNER'schen Nickelprobe (§. 108) ungefähr bestimmen; bei grösseren Kupfergehalten aber, z. B. wenn Kupfer und Nickel in gleicher Menge vorhanden sind, wird diese Probe zu ungenau und man scheidet nach WINKLER's Verfahren [1]) das Kupfer zweckmässig in nachstehender Weise vom Nickel, bevor ersteres auf trocknem Wege weiter behandelt wird:

Man digerirt das Probirgut in einem kleinen Becherglase mit Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure, bis vollständige Zersetzung eingetreten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser aus, thut in das nicht zu verdünnte, völlig kalte Filtrat von Zeit zu Zeit unter Umrühren ein kleines Löffelchen voll Eisenpulver (S. 139) und lässt $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde stehen, wo dann alles Kupfer gefällt ist, so dass die Lösung von Schwefelwasserstoff nicht mehr gebräunt wird. Bei Anwendung einer heissen Lösung oder des Zinks als Fällungsmittel würde auch Nickel mit niedergeschlagen werden. Das mit Antimon, Arsen etc. verunreinigte Cementkupfer wird filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, sammt Filter auf einem Röstscherben unter der Muffel geglüht und für das Schmelzen auf Schwarzkupfer in später anzugebender Weise beschickt.

Erste Operation. Rösten.

§. 89. Rösten von Schwefel, Antimon, oder Arsen enthaltenden Substanzen. 1 Probircentner oder so viel fein geriebenes Probirgut, dass das daraus ausgebrachte Gaarkupferkorn nicht viel über 10 Pfd. wiegt, wird bei zum Sintern weniger geneigten Substanzen mit 2 Volum Holzkohlenpulver oder besser mit 20—25 % Graphit (S. 112) oder reinem Kokspulver in S. 28 angegebener Weise vorsichtig geröstet, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Dann reibt man die erkaltete Probe im eisernen Mörser fein auf, mengt etwa 10 % Kohlenpulver ein, erhitzt abermals bis zum Glühen und Verschwinden des Geruches nach schwefliger Säure und wiederholt diese Operation je nach dem Schwefelgehalt oder der grössern oder geringern Leichtigkeit des Röstens noch ein oder mehrere Mal. Häufig genügt ein zweimaliges Aufreiben bei 2—3 stündiger Röstzeit, wo dann

Strengflüssige Substanzen.

1) B. u. h. Ztg. 1863. S. 347.

ein gut geröstetes Material, ohne noch Dämpfe von schwefliger oder arseniger Säure auszustossen, ein völlig erdiges, wolliges Ansehen ohne gesinterte, noch metallisch glänzende Partien und unverbrannte Kohle zeigt und je nach dem Kupfergehalt bei reichen Substanzen eine schwärzliche, bei kupferärmeren und eisenreichern eine röthliche Farbe und bei viel erdigen Gangarten eine graue Farbe hat. Bei schwieriger röstenden Substanzen, z. B. bleiglanzhaltigen, reibt man die Probe zuletzt statt mit Kohle mit 20–40 % kohlensaurem Ammoniak (S. 30) in einem eisernen Mörser zusammen und glüht zur Entfernung etwa noch vorhandener Schwefelsäure, welche Operation der Sicherheit halber sich auch für leichter röstende Substanzen empfiehlt.

Leichtschmelzige Substanzen.

Leicht sinternde Substanzen (Antimon- und Arsenfahlerze, besonders erstere, Kupferantimon- und Kupferwismuthglanz, Bournonit, Kupferglanz, bleihaltige und an Schwefelkupfer reiche Leche) werden anfangs bei ganz schwacher Temperatur je nach ihrer Schmelzbarkeit für sich oder mit Holzkohlenpulver, nicht mit Graphit geröstet, und bedarf es dann eines wiederholten Aufreibens und Kohlenzusatzes. Um bei schon in den niedrigsten Temperaturen sinternden Quecksilberfahlerzen durch zu rapide Quecksilberverflüchtigung mechanische Verluste zu vermeiden, werden dieselben ohne Kohlenpulver in die nur warme Muffel gebracht und erst Kohle eingemengt, nachdem bei der allmälig steigenden Temperatur das Quecksilber langsam weggeraucht ist.

Gesäuerte Substanzen.

Substanzen, welche schwefel-, antimon- und arsensaure Salze enthalten (Kupfervitriol, im Grossen geröstete Erze und Steine, Cementkupferschliege, manche Schlacken etc.) werden gleich mit Kohle reducirend geröstet und nöthigenfalls zuletzt mit kohlensaurem Ammoniak geglüht.

Wesentlich ist beim Rösten die vollständige Entfernung des Schwefels, welcher sonst beim Schwarzmachen wegen Bildung von Schwefelkupfer Kupferverluste veranlasst, auch ins Schwarzkupfer geht und bei dessen Gaarmachen Sprühen veranlasst. Ein Rückhalt von Antimon und Arsen, in basischen, das Röstgut zuweilen grünlich oder bräunlich färbenden Salzen vorhanden, schadet nicht, trägt vielmehr zur Ansammlung des Kupfers beim Schwarzmachen bei und lässt sich beim Gaarmachen hinreichend entfernen.

Zweite Operation. Schwarzmachen. Theorie.

§. 90. Reducirend-solvirendes Schmelzen (Schwarzmachen). Das Röstgut oder nicht geröstete oxydische Substanzen werden

bei einer gewissen, nicht zu hohen Temperatur einem reducirenden und solvirenden Schmelzen unterworfen, wobei Kupferoxyd reducirt und fremde Metalloxyde und Erden verschlackt werden sollen. Die Zuschläge müssen völlig schwefelfrei sein und zwar verwendet man als Reductionsmittel einen je nach dem Kupfer- und Eisengehalt des Probirgutes in seiner Zusammensetzung (gewöhnlich 2—2½ Weinstein und 1 Salpeter) variirenden schwarzen Fluss (S. 126) oder ein Gemenge von Potasche oder wasserfreier Soda mit 30—35 % Weizenmehl (S. 113) an. Bei reichen oxydischen Producten muss man mit dem Mehlzusatz bis 50 % steigen. Da sowohl Weinstein, als Salpeter einen schädlichen Gypsgehalt besitzen können, so ist dem schwarzen Fluss ein leichter schwefelfrei zu erhaltendes Gemenge von reiner Soda und Mehl vorzuziehen, und zwar genügt das 2½—3fache Gewicht von dem der angewandten Probesubstanz. Zu viel Kohle im Reductionsmittel macht die Beschickung zu strengflüssig, bei Mangel daran verschlackt sich leicht Kupfer und färbt die Schlacke roth. Kupferoxyd und Oxydul reduciren sich leicht; ersteres, bei Glühhitze entstehend, ist eine schwache Base, letzteres, in höherer Temperatur bei Schmelzhitze gebildet, hat dagegen grosse Verwandtschaft zur Kieselsäure.

Reductionsmittel.

Solvirungsmittel.

Als Solvirungsmittel wirkt einestheils der Alkaligehalt des Reductionsmittels, anderntheils ein Zusatz von Borax oder Glas oder beider, und zwar wendet man bei sauren Gangarten im Probirgute 20—30 % Borax, bei basischen bis 50 % Borax und 50 % Glas, gewöhnlich pro Ctr. 25 Pfd. = 1 Probirlöffel voll Borax und 30—50 Pfd. = 2 Löffel voll Glas an. Sind die Erze sehr strengflüssig, z. B. durch einen Quarzgehalt, so lässt man wohl das strengflüssigere Glas ganz weg und ersetzt dasselbe durch Borax.

Nimmt man zu viel Solvirungsmittel, so verschlackt sich leicht Kupfer und färbt die Schlacke roth, was auch, wie bemerkt, bei Mangel an Kohle eintreten kann. Bei Mangel an Solvirungsmittel reduciren sich fremde Metalloxyde in grösserer Menge und geben ein unreineres, beim Gaarmachen grössere Verluste erleidendes Kupferkorn.

Ansammlungsmittel.

Da das erst bei 1170° C. schmelzende Kupfer, namentlich bei ärmeren Substanzen, schwierig zu einem Korne zusammengeht, so wendet man für dasselbe meist Ansammlungsmittel an, welche sich mit dem Kupfer verbinden, eine leichtflüssigere

Legirung erzeugen, auch dasselbe vor Verschlackung schützen, demnächst aber beim Gaarmachen sich mehr oder weniger leicht entfernen lassen und zu einer Kupferverschlackung beitragen oder nicht. Ohne Ansammlungsmittel bei der erforderlichen hohen Temperatur geschmolzen, geben die Proben unreineres Schwarzkupfer und unrichtigere Resultate, indem leicht Metallkörnchen in den Schlacken hängen bleiben. Als Ansammlungsmittel verwendet man hauptsächlich:

Glätte. Das daraus reducirte Blei giebt zwar mit dem Kupfer eine leichtflüssige Legirung, führt aber beim Gaarmachen zu Kupferverlusten, indem von 10 Thln. Blei etwa 1 Thl. Kupfer verschlackt wird. Man wendet dieses Mittel deshalb seltener und dann nur bei kupferreicheren Substanzen (über 30—40% Cu) in Mengen von 5—20% an. Metallisches Blei mengt sich mit dem Probirgut weniger leicht, als Glätte. Schon bleihaltiges Probirgut erhält kein Ansammlungsmittel.

Metallisches Arsen (Fliegenstein), besonders bei eisenhaltigen, an andern fremden Metallen armen Substanzen in Mengen von 5—10% bei reicherem und bis 15% bei ärmerem Probirgut, wo dann das gebildete Arseneisen (am besten 2—3%) das Kupfer beim Gaarmachen vor Oxydation schützt.

Zu viel Arsen verlangsamt bei seiner grossen Verwandtschaft zum Kupfer das Gaaren und schützt dann, nachdem das Arseneisen verschlackt ist, das Kupfer bei seiner Verbrennung nicht hinreichend gegen Oxydation.

Das beim Gaaren erhaltene Kupfer ist auf dem Bruche grau und nicht sehr geschmeidig von einem Rückhalt an Arsen, welcher bei in richtiger Temperatur ausgeführter Gaarprobe den geringen Verschlackungsverlust ausgleicht. Sehr kupferarmen Schlacken mengt man bis 40% Arsen zu oder glüht sie mit der Hälfte oder dem gleichen Gewicht Arsen in einer Kupfertute, ähnlich wie bei der Nickelprobe (§. 107), und fügt dann die übrige Beschickung zu der gefritteten Masse.

Antimonoxyd. Kommt gewöhnlich in Quantitäten von 5—20% zur Anwendung bei Substanzen, welche ausser Eisen noch andere fremde Metalle enthalten. Bei seiner geringeren Verwandtschaft, als Arsen, zum Kupfer geht das Gaaren rascher, das wegrauchende Antimon schützt, wie schon HOLLUNDER (II, 72) angiebt, durch sein Verbrennen das Kupfer gegen Oxydation und das deutlich bemerkbare Aufhören des Rauchens und das dann folgende Blicken zeigen den Punct der Gaare gut an.

Es empfiehlt sich deshalb und WINKLER[1]) hat neuerdings auch wieder darauf aufmerksam gemacht, so viel Probirgut einzuwägen, dass das daraus ausgebrachte Gaarkupferkorn nicht viel über 10 Pfd. wiegt, und dem Röstgut beim Schwarzmachen $^1/_4$—$^1/_2$ Ctr. feingepulvertes metallisches Antimon zuzusetzen. Das beim Gaaren erfolgende Korn ist völlig roth auf dem Bruche, enthält aber noch 0,1—0,2% Antimon, ohne dass jedoch dadurch der Richtigkeit der Probe Eintrag gethan wird, und bekommt in Folge dessen erst bei ziemlich weit getriebenem Aushämmern Kantenrisse.

Da bei eisenfreien Substanzen sowohl beim Schwarzmachen, als Gaarmachen leicht eine Kupferverschlackung eintritt, so fügt man solchen Proben 5—10% Eisenfeile oder Eisendraht, seltener Eisenoxyd[2]) zu.

Beispiele für Beschickungen.

Dem Vorstehenden gemäss setzt man beispielsweise für die bezeichneten Substanzen folgende Beschickungen zusammen:

1) Geröstete Erze und Producte:

Freiberger Beschickungen für reinen Kupferkies pro Ctr.: 15% Arsen, 50% Borax und 40% Glas; Buntkupfererz 15% Arsen, 40% Borax und 40% Glas; Fahlerz 10% Arsen, 25% Glas, 30% Borax und 8% Eisen; eisenreichere Steine wie Kupferkies oder Buntkupfererz, sehr kupferreiche bei $^1/_4$—$^1/_2$ Ctr. Abwage mit 5% Arsen und 50, 60—100% Glas; zu sämmtlichen Proben das 3fache vom Probirgut schwarzen Fluss. Eine für viele Fälle passende Beschickung besteht aus 1 Ctr. Erz, $2^1/_2$—3 Ctr. schwarzem Fluss, 10 Pfd. Arsen, 25 Pfd. (1 Probirlöffelchen voll) Borax, 30—50 Pfd. Glas (2 Löffelchen voll) und 2—3 Ctr. Kochsalz.

Zu Müsener Hütte wird 1 Ctr. Probirgut (Erze und Hüttenproducte) — nachdem nur drei anfangs bedeckte Scherben in der Mitte der Muffel bei allmälig gesteigerter Temperatur unter öfterem Umrühren ihres Inhalts mit einem Haken bis zum Aufhören der Entwicklung von schwefliger Säure, dann noch 10 Min. stark erhitzt worden, sodass die ganze Röstung $1^1/_2$—2 Stunden dauert — mit 4 Ctr. schwarzem Fluss (2 Weinstein und 1 Salpeter) und bei eisenschüssigen Erzen mit 20—25 Pfd. Glas, bei quarzigen und thonigen mit 15 Pfd. Borax und 5 Pfd. Kalkstein beschickt.

Im Mansfeldschen wird 1 Ctr. Kupferstein — zuerst

1) B. u. h. Ztg. 1863. S. 347.

2) Bgwfd. VII, 23.

$^1/_4$ St. lang vorn in der Muffel geröstet, dann aufgerieben und $^1/_4$ St. im hintern Theil der Muffel geröstet — mit 1 Ctr. Glas, 15—20 Pfd. Eisenfeilspänen und $2^1/_2$ Ctr. schwarzem Fluss (2 Weinstein und 1 Salpeter) $^1/_2$ Stunde lang im Windofen geschmolzen; ähnlich, nur ohne vorherige Röstung, behandet man die Rückstände von der ZIERVOGEL'schen Extraction.

Die WINKLER'sche Beschickung (S. 178) besteht sowohl für geröstete Substanzen, als für aus nickelhaltigem Probirgut abgeschiedenes Kupfer (S. 174) aus soviel Probirgut, dass daraus ein Gaarkupferkorn von nicht viel über 10 Pfd. Gewicht erfolgt, $^1/_4$— $^1/_2$ Ctr. reinem Antimon, einem Stückchen Eisen von 5—10 Pfd. Gewicht, dem 3fachen eines aus 3 Thln. Soda und 1 Thl. Mehl bestehenden Flusses und der nöthigen Menge Borax. Die grössere Menge des angewandten Antimons trägt zu einer vollkommneren Ansammlung des Kupfers bei.

2) Oxydische Substanzen.

Freiberger Beschickungen: Arme Erze mit basischen Gangarten 10% Arsen, 30—40% Borax und 20—25% Glas, desgl. solche mit sauren und basischen Gangarten 12% Arsen, 30% Borax und 30% Glas, desgl. mit sauren Gangarten 10% Arsen, 60% Borax und 15% Glas, bei Mangel an Eisen und Abwesenheit sonstiger Metalle noch bei den genannten Erzen 1—10% Eisenfeile neben dem 3fachen schwarzen Fluss. — Reichere Erze erhalten neben den übrigen bezeichneten Zuschlägen nur 5—10% Arsenzuschlag oder besser Antimon und bei den wohl mit Bleioxyd verschmolzenen reichsten fügt man ausser den obigen Zuschlägen noch 5—10% Kohlenpulver zum schwarzen Fluss. Kupferärmere Schlacken werden geröstet oder ungeröstet mit 25 bis 30, die ärmsten mit bis 50% Arsen versetzt oder damit in der angegebenen Menge geglüht (S. 177); kupferreichere Schlacken mit weniger, z. B. Gaarschlacken mit 5% Arsen (wenn sie bleifrei sind), 30% Borax und 30% Glas.

Von Mansfelder Spur- und Schwarzkupferschlacken wird 1 Ctr. mit 1 Ctr. Glas und 1 Ctr. grauem Fluss (3 Weinstein und 2 Salpeter), um die Reduction von Eisenoxyd möglichst zu verhüten, bei einer Kochsalzdecke beschickt, wo dann das Korn um so tiefer sitzt, je schwerer es ist.

Schmelzen.

Man reibt das Probirgut mit $^1/_8$ schwarzem Fluss, dem Ansammlungsmittel (Bleioxyd, Arsen, Antimon) und der Eisenfeile, wenn solche erforderlich ist, in einem Mörser zusammen, thut

das Gemenge rasch in eine Kupfertute (Taf. VI. Fig. 81—83), giebt darauf die übrigen 2/3 schwarzen Fluss, dann Borax und Glas, hierauf eine Kochsalzdecke und auf diese ein Stückchen Kohle (S. 112). Das Kochsalz muss schwefelfrei (S. 135) sein. PLATTNER fand, dass ein Kochsalz mit 8 % schwefelsauren Salzen bei einer 25—30% Kupfer enthaltenden Probe 2—3% Kupfer aufnahm. Bei zu grossem Kohlenstückchen (über 12 Mm. Würfelseite) wird zu viel Kochsalz von demselben eingesogen und es kann sich leichter Kupfer oxydiren. Zur Beförderung der Reduction reibt man einen Theil des schwarzen Flusses mit dem Probirgut zusammen und der andere darüber gedeckte Theil verhindert, dass beim Aufschäumen der Masse das Erz etc. ausser Berührung mit demselben kommt.

Man setzt die mit einem Deckel versehenen Tuten entweder im Muffelofen bei vor dieselben gelegten Kohlen oder im Windofen allmälig einer Gelbrothglühhitze während etwa 1/2 Stunde nach dem Abflammen im Muffelofen oder dem Durchschlagen der Flamme im Windofen aus (im Ganzen etwa 1 Stunde).

Beurtheilung des Ausfalls der Proben.

Bei gut gerathenen Proben erhält man über dem gutgeflossenen König eine vollständig geschmolzene licht- bis dunkelgrüne, durchsichtige, glasige, gleichförmige, leicht zerspringbare und leicht von dem Regulus zu trennende Schlacke bei nicht roth gefärbter Kochsalzdecke. Auf dieser muss sich noch ein Stückchen unverbrannter Kohle befinden. War kein Ansammlungsmittel zugesetzt, so kann der König bei richtig getroffener Beschickung und Temperatur roth und ziemlich hämmerbar sein, bei Zusatz von Ansammlungsmitteln oder wenn sich eine grössere Menge fremder Oxyde reducirt hat, ist derselbe weissgrau oder schwarz. Rothe Färbung von Schlacke und Kochsalz deutet auf Kupferverschlackung in Folge zu geringen Kohlenstoffgehaltes oder zu grossen Gehaltes an Solvirungsmittel in der Beschickung oder einer zu hohen oder zu anhaltenden Temperatur. Bei einem Schwefelgehalt des Röstgutes ist der Regulus mit einer dunklen spröden Steinlage, welche beim Entschlacken verloren geht, umgeben und die Schlacke ist schwarz und undurchsichtig in Folge eines Gehaltes an Schwefelmetallen.

Bei zu strengflüssiger Beschickung (z. B. in Folge eines zu bedeutenden Kohle- oder Quarzgehaltes) ist die Schlacke ungleichförmig, nicht vollständig geflossen und es finden sich Schwarzkupfertheilchen in derselben vertheilt.

Modificationen.

§. 91. **Gaarmachen des Schwarzkupfers.** Bei reinem, sich gleich-

bleibendem Probirgut stellt man zuweilen ohne Zusatz von Ansammlungsmittel ein Schwarzkupfer dar, welches bei rother Farbe und hinreichender Geschmeidigkeit nicht noch gaar gemacht wird, sondern von dessen Gewicht man nur einen gewissen durch die Erfahrung oder die Analyse ermittelten Gewichtstheil für fremde Bestandtheile abzieht, z. B. im Mansfeld'schen[1]) (S. 178) von den Kupferstein-Schwarzkupferkönigen $^1/_2$—$^3/_4$ %, im Siegen'schen.[2]) Ein unreineres Schwarzkupfer oder Kupferlegirungen bedürfen jedoch noch einer weiteren Reinigung, eines Gaarmachens, durch ein oxydirendes und solvirendes Schmelzen, wobei die fremden Bestandtheile früher oxydirt und vom Solvirungsmittel (Bleioxyd, Borax) aufgelöst werden, als das Kupfer. Setzt man den Oxydationsprozess dann noch weiter fort, so wird auch Kupfer verschlackt. Bei zu niedriger Temperatur verschlackt sich neben Eisen etc. auch schon Kupfer als Oxyd; Kupferoxydul entsteht nur bei höherer Temperatur.

Theorie.

Es erfordert grosse Uebung, den Punct, wo das Kupfer rein geworden ist (wo es blickt), deutlich zu erkennen, und da die Probe bei dem hohen Schmelzpuncte des Kupfers in hoher Temperatur durchgeführt werden muss, auch nur immer wenige Proben (höchstens 4) zu gleicher Zeit angestellt werden können, so gehört das Gaarmachen zu den unangenehmsten dokimastischen Arbeiten, wird aber auf Hüttenwerken namentlich für im Grossen erhaltene Schwarzkupfer häufig noch angewandt, weil man, wenn nicht viel Proben vorliegen, bei erworbener Uebung in kürzerer Zeit ein wenn auch nur mehr oder wenig annähernd richtiges Resultat, als beim nassen Wege erhält. Von wesentlichem Einflusse auf die Erfolge des Gaarmachens sind die fremden Beimengungen im Kupfer der Qualität und Quantität nach. Wie bereits angeführt, schützt ein Eisengehalt das Kupfer vor Verschlackung und wird, wenn er im Probirgut fehlt, beim Schwarzmachen (S. 178) zugesetzt. Arsen und Antimon wirken in gleicher Weise günstig, ersteres weniger als letzteres (S. 177). Nickel und Kobalt weichen hinsichtlich ihrer Oxydirbarkeit nicht viel vom Kupfer ab und erschweren die Trennung, indem beim Verschlacken derselben auch viel Kupfer in die Schlacke geht, weshalb man sich, statt eines Bleizusatzes beim Gaarmachen, zu ihrer vorherigen Abscheidung am besten

Fremde Beimengungen.

1) Bgwfd. I, 22. B. u. h. Ztg. 1865. S. 152.
2) Preuss. Ztschr. 1862. X, 425.

des nassen Weges bedient (S. 174). Zinn erschwert bei seiner schwierigen Löslichkeit in Borax das Gaaren sehr, giebt strengflüssige Schlacken und erfordert deshalb, in grösserer Menge vorhanden (Bronze, Kanonenmetall), die Anwendung des nassen Weges. Zink giebt ebenfalls ein schwer schmelzbares Oxyd und lässt sich, in grösserer Menge vorhanden, (z. B. im Messing) beim Gaarmachen nicht gehörig entfernen. Blei führt stets zur Verschlackung von Kupfer, indem sich eine Verbindung von Bleioxyd und Kupferoxydul erzeugt. Für bleireiche und kupferärmere Legirungen muss deshalb der nasse Weg gewählt werden. Gold und Silber bleiben im Gaarkupfer und lassen sich durch Abtreiben mit einer hinreichenden Menge Blei (siehe Silber und Gold) abscheiden, so dass das Kupfer aus der Differenz bestimmt werden kann.

Methoden des Gaarmachens.

Das Gaarmachen des Schwarzkupfers geschieht entweder mit Blei auf der Capelle, seltener im Scherben, oder mit Borax auf dem Scherben. Bei ersterem, für bleiische oder auch sehr unreine Schwarzkupfer angewandt, bildet sich beim oxydirenden Schmelzen Bleioxyd, welches fremde Metalle kräftig oxydirt, sich damit verbindet und in die Capelle zieht oder auf dem Scherben eine Schlacke bildet, aber auch stets eine nicht unbedeutende Kupferverschlackung herbeiführt.

Gaarmachen mit Blei.

Um letztere in Rechnung bringen zu können, macht man entweder eine Gegenprobe (Verzehrungsprobe) mit reinem Gaarkupfer oder rechnet dem Gaarkupfer erfahrungsmässig auf jede 10 oder in manchen Gegenden auf jede 5 Pfd. Gewichtsverlust vom Schwarzkupfer (Schwärze) 1 Pfd. Kupfer, sowie auf jede 10 Pfd. zugesetztes Blei noch 1 Pfund Kupfer zu. Dieses Verfahren ist jedoch ungenau, weil die Menge des oxydirten Kupfers nach der Qualität der fremden Metalle, der Temperatur und andern noch nicht näher gekannten Umständen schwankt. Wo viele Proben zu machen sind, fördert dieses Verfahren nicht, da man jedesmal nur eine Probe mit Schwarzkupfer und eine Gegenprobe mit Gaarkupfer machen kann. Das Blicken des Kupfers wird sehr deutlich erkannt. Bleireiche und kupferarme Kupfer erhalten einen Zusatz von Gaarkupfer, welcher demnächst wieder in Abrechnung gebracht wird.

Gaarmachen auf dem Scherben mit Borax.

Dieses Verfahren ist genauer, als das vorige und man kann ohne Gegenprobe gleichzeitig 2—4 Proben auf einmal anstellen, dagegen muss dasselbe bei noch höherer Temperatur durchgeführt werden und erfordert wegen des undeutlicheren

Blickens mehr Uebung. Die besten Resultate hinsichtlich des Kupferausbringens und der Erkennung des Blickens erhält man bei Zusatz von Antimon (S. 178) beim Schwarzkupferschmelzen. Bei unreinen Kupfern setzt man wohl behuf kräftigerer Oxydation der fremden Metalle neben Borax auch etwas Blei auf den Scherben, hat dann aber mehr Kupferverlust, welcher nach obiger Zurechnung ausgeglichen wird.

Auswägen des Gaarkupfers.

Gewöhnlich wiegt man die Kupferkörner bis auf ganze Pfunde aus, seltener auf $1/2$ oder gar $1/4$ Pfd. Letzteres geschieht z. B. nach LEITHNER [1]) bei den Schmelzhütten der oberungarischen Waldbürgerschaft, wo nachstehende Ausgleichungsdifferenzen gestattet sind:

bei Probenausfällen von unter 5 Pfd. $1/2$ Pfd ausgleichbare Differenz
„ Proben von 5 Pfd. bis unter 10 „ 1 „ „ „
„ „ „ 10 „ „ „ 20 „ $1\frac{1}{2}$ „ „ „
„ „ „ 20 „ „ „ 40 „ 2 „ „ „
„ „ „ 40 „ und darüber $2\frac{1}{2}$ „ „ „

A. Gaarmachen mit Blei.

Capellenprobe mit Blei.

1. Auf der Capelle.

Modificationen.

Je nach dem Bleigehalt der Schwarzkupfer kommen folgende Modificationen vor:

Bleifreie Kupfer.

a) Bleifreie oder bleiärmere Kupfer. 25—50 Pfd. Schwarzkupfer werden je nach ihrer Reinheit, namentlich nach dem Bleigehalt, mit dem 2—4fachen Kornblei auf einer an der Vorderseite etwas abgeschliffenen Capelle in der Weise behandelt, dass man auf die in der Muffel an drei Seiten mit grossen abgeäthmeten Holzkohlen umgebene weissglühende Capelle zunächst in einem Skarnitzel das Blei und wenn dieses bei geschlossener Muffelmündung angetrieben ist, das Kupfer im Skarnitzel ins Blei setzt. die Muffel wieder schliesst und bei möglichst hoher Temperatur antreiben lässt (Oberharzer Hütten). Auch theilt man wohl das Kornblei in 2 Theile, setzt erst 1 Thl. Blei und das Kupfer auf die Capelle, wenn dieses durchgeglüht ist, den andern Theil Kornblei und lässt antreiben. Sobald dies geschehen, erniedrigt man die Temperatur etwas und lässt bei theilweise geöffneter Muffelmündung — indem man die Temperatur gegen das Ende steigert, wo das reiner werdende Kupfer immer strengflüssiger wird, — so lange Luft zutreten, bis die auf der Oberfläche des Kupfers wahrnehmbaren Glätteperlen verschwunden sind, also das Treiben aufgehört hat und das Kupfer

1) Oestr. Ztschr. 1856. S. 412.

blickt. In demselben Augenblick schüttet man zur Verhütung einer Oxydation des Kupfers aus einem langgestielten Löffel Kohlenstaub auf das Korn, nimmt die Capelle aus dem Ofen und senkt sie so in Wasser ein, dass der König nicht herausfällt, welcher dann nach dem Ablöschen gereinigt und durch Filtrirpapier von adhärirendem Wasser befreit wird. Gleichzeitig mit dieser Hauptprobe hat man eine Gegenprobe mit derselben Menge Gaarkupfer (zerschnittenem Kupferblech) und Blei ausgeführt, indem man zwei Capellen neben einander in die Mitte der Muffel gestellt, auf beide Seiten derselben und hinten grobe Holzkohlen zur Hervorbringung der erforderlichen Temperatur gelegt und die Capellen in Weissgluth versetzt hat. Die Gegenprobe bringt man unter möglichst gleichen Verhältnissen mit der Hauptprobe zum Blicken.

Nach Entfernung der Capellenmasse und dem Abtrocknen der Könige, wie bemerkt, werden dieselben verwogen und was das Gaarkupfer an Gewicht verloren hat, dem Gewicht des vom Schwarzkupfer stammenden Korne zugerechnet, indem man — allerdings irrthümlicher Weise — annimmt, dass bei der Hauptprobe von der zugesetzten Bleimenge ebensoviel Kupfer verschlackt ist, als bei der Gegenprobe mit Gaarkupfer.

War das Schwarzkupfer bleiisch, so findet noch eine zweite Zurechnung von durch den Bleigehalt verschlacktem Kupfer in der Weise statt, dass man die Differenz zwischen dem Gewicht des angewandten Schwarzkupfers und dem daraus erfolgten Gaarkupferkönig als Blei betrachtet und berechnet, wie viel Kupfer dieses Blei nach dem Ausfall der Gegenprobe verschlackt haben wird.

Wesentlich zum Gelingen dieser Probe ist eine hinreichend hohe Temperatur; man muss die Muffelmündung sofort auf kurze Zeit zulegen, wenn ein eintretendes Dunkelerwerden des Capellenrandes ein Herabgehen der Hitze anzeigt. Sollte die zu Anfang auf die Capelle gesetzte Masse nach einiger Zeit noch nicht eingeschmolzen sein, so findet dieses zuweilen dann gleich statt, wenn man bei ein wenig geöffneter Muffelmündung Luft zutreten lässt.

Bleireiches Kupfer.

b) Bleireiches Kupfer. Erhält man bei vorwaltendem Blei kein Kupferkorn mehr, so fügt man zum Schwarzkupfer (z. B. 25 Pfd.) eine gleiche Menge Gaarkupfer (25 Pfd.) und treibt beide mit der 3fachen Menge Blei (150 Pfd.) ab. Die Gegenprobe stellt man mit derselben Menge Blei (150 Pfd.) und

der doppelten Menge des zur Hauptprobe zugesetzten Gaarkupfers (50 Pfd.) an rechnet den bei der Gegenprobe entstandenen Kupferverlust (z. B. 10 Pfd.) dem bei der Hauptprobe erhaltenen Gaarkupfergehalt (z. B. 20 Pfd.) zu und zieht davon zuletzt die zugesetzte Kupfermenge (25 Pfd.) ab, so erhält man den Kupfergehalt im Schwarzkupfer (5 Pfd.)

Bei kupferhaltigem Blei setzt man 2 Ctr. davon mit ½ Ctr. reinem Kupfer auf die eine und 2 Ctr. reines Blei mit ½ Ctr. reinem Kupfer auf die andere Capelle und treibt ab. Erhielt man z. B. von der ersten Capelle 28 Pfd., von der andern 38 Pfd. Kupfer, so waren in 2 Ctr. des kupferhaltigen Bleies 38—28 = 10 Pfd. Kupfer enthalten.

Scherbenprobe mit Blei.

2) Auf dem Scherben.

Zur Müsener Hütte[1] wird das von 1 Ctr. Probirgut (S. 178) erhaltene Schwarzkupfer auf einen mit Glätte ausgeriebenen weissglühenden Gaarscherben gesetzt, 50 Pfd. Kornblei und auch wohl einige Pfund Borax zugefügt und zur möglichsten Verminderung der Kupferverschlackung die Hitze bei fast ganz geschlossener Muffel bedeutend gesteigert.

Sobald das Kupfer in der sich fortwährend vermehrenden bräunlichen Schlacke blickt, kühlt man den Scherben in Wasser ab. Der durch eine Gegenprobe mit Gaarkupfer ermittelte Kupferverlust wird der Hauptprobe zugerechnet. Auf 10 Pfd. Blei verschlackt sich etwa 1 Pfd. Kupfer. Das Gaarmachen auf der Capelle hält man für noch schwieriger wegen minder sicheren Einhaltens des richtigen Hitzgrades. — Im Mansfeld'schen macht man ½ Ctr. Schwarzkupfer mit 8 Pfd. Blei auf dem Scherben gaar.

Scherbenprobe mit Borax.

B. Gaarmachen mit Borax auf dem Scherben.

Die Erscheinungen beim Gaarmachen weichen etwas ab, je nachdem beim Schwarzkupferschmelzen als Ansammlungsmittel Antimon, Arsen oder Blei genommen worden. Auch setzt man wohl einige Procent dieser Stoffe, wenn sie in dem Probirgute nicht vorhanden, beim Gaarmachen selbst zu, um das Kupfer leichtschmelziger zu machen oder das Gaaren zu befördern, namentlich Blei bei einem Nickel- und Kobaltgehalt.

Geht der Kupfergehalt des Probirgutes unter 1 % hinunter, so fügt man zu demselben das 3—4 fache von dem zu erwartenden Gaarkupfergehalt an Gold, dessen Mehrgewicht dann den Kupfergehalt ergiebt.

1) Preuss. Ztschr. 1862. X. 177.

Antimonhalt. Kupfer.

1) Antimonhaltiges Schwarzkupfer. Man bildet in der Muffel durch 3 grosse Kohlen oder besser durch Koks einen Raum zur Aufnahme von 2—4 Gaarscherben (Taf. VI. Fig. 80), macht diese weissglühend, setzt den Borax in einem Skarnitzel und, wenn er geschmolzen ist, das Schwarzkupfer auf den Scherben, indem man bei 20—40 Pfd. schweren Schwarzkupferkönigen die gleiche Menge Borax, bei über 40pfündigen nur 40 Pfd. Borax und bei weniger als 20 Pfd. haltigen immer 20 Pfd. Borax nimmt. Bei zu viel Borax oder zu tiefem Scherben bedeckt die Schlacke das Korn zu sehr und der Luftzutritt zu demselben wird behindert. Man schmilzt nun den Inhalt der Scherben bei vorgelegter Kohle und geschlossener Muffelmündung möglichst rasch ein, indem man bei Steinkohlenöfen sofort nach dem Schliessen der Muffel schürt, wobei dann die Muffel hellroth bis weiss sein muss. Dauert das Einschmelzen zu lang, so bildet sich eine Oxydhaut und es verschlackt sich leichter Kupfer. Ein schwefelhaltiges Kupfer sprüht beim Aufsetzen. Sobald das Korn eingeschmolzen ist, öffnet man die Muffelmündung etwas und lässt Luft zutreten, worauf das Korn zu treiben beginnt, indem unter Verdampfen von etwas Antimon das Eisen sich in Schuppen abscheidet und vom Borax aufgelöst wird, desgleichen auch Antimon als antimonige Säure und antimonsaures Salz. Während dessen ist das Korn oberflächlich trübe, wird aber blank, sobald das Eisen entfernt ist, und es dampft dann noch bei gehörigem Luftzutritt ohne Kupferverschlackung Antimon weg. Hat das Dampfen etwas nachgelassen und ist das Korn nach einigen Minuten ziemlich klein geworden, so nimmt man den Scherben mit einer Backenzange aus dem Ofen, hält ihn vorsichtig auf Wasser, sodass das Wasser nicht direct mit dem flüssigen König in Berührung kommt, und zieht ersteren, sobald das Metallkorn erstarrt ist, zur gehörigen Abkühlung mehrere Male durchs Wasser. Der entschlackte König wird nochmals in dem möglichst heissen Ofen mit Borax behandelt, um die letzten Antheile Antimon zu verdampfen. Alsbald hört das Rauchen auf und das meergrün erscheinende Kupfer blickt mit Regenbogenfarben. Nach dem Blicken erstarrt das Kupfer, da es in reinem Zustande in der Muffel schwer flüssig zu erhalten ist, und sinkt wohl in der Schlacke unter, wenn eine hinreichende Menge davon vorhanden. So lange das Korn noch nicht gaar ist, bleibt es bei hinreichender Hitze auf dem Scherben beweglich.

Damit es sich nicht mit einer rothen Kupferoxydulhaut überzieht, nimmt man den Scherben nach dem Blicken rasch aus dem Ofen und kühlt ihn in vorhinniger Weise ab, wo dann bei richtiger Wahrnehmung dieses Augenblicks die sehr geringe Kupferverschlackung durch einen Rückhalt des Königs von 0,1 — 0,2% Antimon aufgewogen wird. Die Schlacke ist höchstens unterwärts der Stelle, wo der König gelegen hat, etwas rothgefärbt. Letzterer zeigt beim Breitklopfen rothe, bei mehr Antimon graue Farbe auf dem Bruche und erhält erst bei ziemlich weit getriebener Ausplattung Kantenrisse.

Noch nicht gaares Kupfer kann äusserlich roth sein, hat aber einen grauen Bruch; übergaares Kupfer ist spröde, äusserlich dunkelroth, hat statt eines körnigen einen mehr geflossenen oder bei hoher Uebergaare schuppigen Bruch bei gleichzeitig rother Schlacke. Bei Anwesenheit von Antimon oder Arsen ist der Bruch niemals so schön, wie beim Vorhandensein von Blei. Reines Gaarkupfer hat eine reine Kupferfarbe, gleichförmig körnigen Bruch bei Rosafarbe auf demselben und ist ductil.

Bei einem grössern Eisengehalt kann es erforderlich werden, wenn sich der Borax damit gesättigt hat und der König nicht mehr gehörig arbeitet, denselben mehrmals zu entschlacken und mit frischem Borax in Berührung zu bringen. Zweckmässig ist es, vom Probirgut nur so viel einzuwägen, dass das Gaarkupferkorn nicht über 10 Pfd. wiegt. Mit zunehmender Grösse desselben muss die Hitze gesteigert werden und es bleibt leichter ein störender Antimongehalt im Gaarkupfer. Bei gut ausgeführten Proben differiren dieselben dann höchstens um 5—10 Pfdthle. Man stellt gewöhnlich nur 2 Proben gleichzeitig an; nur sehr geübte Probirer können 4 Proben auf einmal übersehen.

Arsenhaltiges Kupfer.

2) Arsenhaltiges Kupfer. Man behandelt das Probirgut ganz so, wie ein antimonhaltiges, schmilzt bei hoher Temperatur möglichst rasch ein und lässt sich unter Luftzutritt die fremden Bestandtheile oxydiren. Das Arsen raucht theils weg, theils geht dasselbe als arsensaures Eisenoxyd in die Schlacke. So lange noch Eisen vorhanden ist, zeigt sich das Korn oberflächlich trübe, wird aber mit dessen Abscheidung blank und bleibt dies auch während der nun noch folgenden Arsenverflüchtigung, wenn die Temperatur hinreichend hoch ist. Sobald auch das Arsen entfernt ist, blickt das Kupfer nur kurze Zeit mit Regenbogenfarben und erhält, wenn man es nicht rasch herausnimmt und in vorhin angegebener Weise abkühlt, eine

Kupferoxydulhaut und wird trübe. Das Blicken ist weniger deutlich, als bei antimonhaltigem Kupfer, indem das Aufhören des Arsendampfes sich weniger markirt, als das des Antimonrauches.

Hört der König während der Operation mit Arbeiten auf, so kann dies in Folge der zu sehr gesunkenen Temperatur — wo dann eine Temperaturerhöhung hilft — oder durch eine Uebersättigung des Borax geschehen sein, in welchem letzteren Falle die sonst schwarzgrüne Schlacke oberflächlich tombackbraune glänzende Blättchen von basisch arsensaurem Eisenoxyd zeigt. In solchem Falle muss man den König ausschlacken und mit frischem Borax behandeln, weil durch ein Nachsetzen von Borax auf den alten Scherben die Masse zum völligen Erstarren gebracht werden kann. Wenn es irgend angeht, sucht man ein mehrmaliges Aufsetzen des Königs auf einen neuen Scherben zu vermeiden, weil dabei wegen bereits stattgehabter Verschlackung des grössten Theils Eisen mehr Kupferverlust entsteht, als wenn man das Gaaren in einer Tour vollendet. Man fügt deshalb wohl auf den ursprünglichen Scherben Borax nach, aber dann nur ganz im Anfang, wenn die Schlacke völlig flüssig und der König noch nicht blank ist. Hat das Blankwerden einmal stattgefunden, so ist auch selten ein Boraxzusatz nöthig, wenn der Ofen heiss genug gehalten wird. Nur sehr unreine Schwarzkupfer werden in einer Periode nicht gaar. Bei sehr arsenhaltigem Kupfer bricht in starker Hitze eine den König jedesmal hebende Arsenflamme hervor und denselben umgiebt ringsum fortwährend ein blauer Schein von verbrennendem Arsen.

Bleihaltiges Kupfer.

3) Bleihaltiges Schwarzkupfer. Man verfährt im Allgemeinen, wie bei antimon- und arsenhaltigem Schwarzkupfer, nur gaart bleihaltiges Schwarzkupfer bei der kräftig oxydirenden Wirkung des gebildeten Bleioxydes unter Dampfen bei deutlichem Treiben rascher, blickt, ähnlich wie auf der Capelle, bei grössern Körnern deutlicher, führt aber immer eine grössere Kupferverschlackung herbei, welche durch erfahrungsmässige Zurechnung (S. 182) ausgeglichen werden muss. Bei kleinen Königen ist aber das Blicken auch nicht deutlich zu gewahren und man nimmt die Probe für gut an, wenn sie nicht mehr dampft.

Die Schlacke von bleiischem Kupfer zeigt am Rande eine grünblaue Färbung, rings um den Kupferkönig herum und unter demselben eine cochenillrothe.

Im Mansfeldschen macht man die Schwarzkupferkörner von Rohstein und Concentrationsstein mit Borax und 4–6 Pfd. Blei gaar und rechnet auf 1 Pfd. Blei 1/4 Pfd. Kupferverschlackung.

Beispiele.

Zu Agordo[1]) werden beim Verschmelzen der Cementkupfer auf Schwarzkupfer 2 Thle. Blei hinzugefügt und das erfolgende bleiische Schwarzkupfer mit Borax auf einer nicht absorbirenden Capelle von bituminösen Schiefern gaar gemacht. Man rechnet auf 100 Gramm Blei 0,01 Grm. Kupferverlust.

Nennt man das Gewicht des Königs $= p$, das des zugesetzten Bleies $= p'$, so ist der Verlust 0,1. 0,01 $p.p'$ und der wirkliche Kupfergehalt $p + 0{,}001\ p\,p'$.

2. Kapitel.

Englische oder cornische Kupferprobe.

Werth der Probe.

§. 92. Allgemeines. Diese dem englischen Kupferhüttenprozesse nachgebildete Probirmethode giebt ähnliche, meist aber noch grössere Verluste, wie dieser, und mag so zu dessen Controle dienen, eignet sich aber weniger für den Erzankauf, da die Resultate dieser Probe mit dem Aermerwerden der Erze sich um so mehr von der Wahrheit entfernen. Nach PERCY[2]) bringt man auf den Waleser Kupferhütten gegen die cornische Probe 8–9 % Kupfer mehr aus und hat bei letzterer gegen die nasse Probe bei Erzen mit 15–7 % Kupfer 20–24 %, und bei Erzen mit 3–1/2 % Kupfer 40–66 % Verlust. Nach MOISSENET[3]) beträgt dieser Verlust bei 6–7 procentigen Erzen nicht unter 20 % des ganzen Kupfergehaltes und steigt bei ärmeren auf 30–40 %. Auch erfordert die cornische Probe viel und nur durch eine andauernde Praxis zu erlangende Uebung, namentlich ein sehr geübtes Auge, gestattet aber die Beurtheilung der Qualität des Kupfers, welche auf den Erzpreis von Einfluss ist.

Probemenge.

Je nach dem ungefähren Metallgehalt, welcher durch eine Vorprobe — gewöhnlich ein Verwaschen in einer gestielten 15 Cm. weiten und 40 Mm. hohen Kupferschale, seltener eine Untersuchung vor dem Löthrohr oder auf nassem Wege oder

1) Ann. d. min. 1855. VIII, 486.
2) PERCY-KNAPP, Metallurgie I, 314. — B. u. h. Ztg. 1862. S. 318, 346.
3) B. u. h. Ztg. 1859. S. 127.

eine Schmelzung auf Stein oder durch den praktischen Blick erkannt wird, wiegt man bei einem Kupfergehalt unter 10% 400 Grän (S. 103), bei 10—30% 200 Grän und bei reicheren Substanzen 100 Grän gepulvertes und durch ein Sieb mit 40—60 Löchern pro engl. Linearzoll geschlagenes Probemehl ab.

Modificationen.

Erze mit einem Kupfergehalt unter 30% werden zur Verminderung der Kupferverluste zuvor auf einen Stein verschmolzen und zwar entweder direct, wenn sie ohne Weiteres einen passend zusammengesetzten Stein geben (Buntkupfererz, Gemenge von Kupferoxyd und Schwefelkupfer) oder bei Schwefelarmuth mit Schwefel oder Schwefel und Eisen (Schwefelkupfer, Schlacken, oxydische Erze, geröstete antimon- oder arsenhaltige Erze) oder bei Schwefelüberschuss im theilweise abgerösteten Zustande (Kupferkies mit oder ohne Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz etc.). Substanzen mit mehr als 30% Kupfer verschmilzt man nicht auf Rohstein, sondern macht sie entweder gleich gaar (gediegen Kupfer) oder verschmilzt sie auf Schwarzkupfer und zwar im rohen (oxydische und kohlensaure Erze) oder im gerösteten Zustande (Verbindungen des Kupfers mit Schwefel, Antimon oder Arsen).

Fig. 71 auf Taf. VI zeigt die Einrichtung eines cornischen Kupferproben-Laboratoriums (S. 74).

Operationen.

§. 93. **Manipulationen.** Je nach seiner chemischen Beschaffenheit unterwirft man das Probirgut verschiedenen Operationen.

Rösten.

1) Rösten. Schwefelreiche Erze werden gewöhnlich 10 Min., bei Anwesenheit von Blende, Bleiglanz, Schwefelkies etc bis ½ Stunde bei allmälig steigender Temperatur in einem grösseren mit Röthel ausgestrichenen, im Brennmaterial festgestellten cornischen Tiegel (Taf. VI Fig. 90a) in einem unbedeckten Windofen (Taf. III. Fig. 35) (von etwa 46 Cm. Tiefe, 24 Cm. Breite und 30 Cm. Länge für 12 Proben) unter stetem Umrühren mit einem Eisenspatel (S. 109) geröstet, bis die blaue Schwefelflamme aufhört und das nicht gesinterte, sandig gewordene Röstgut äusserlich braunroth und innerlich schwarz erscheint. Die Tiegel werden mit einer Backenzange (Taf. VII. Fig. 130d) gefasst und wohl zur Abkühlung in einen Eisenring gesetzt.

Zuweilen röstet man das Erz gar nicht und entfernt beim Rohschmelzen den Schwefelgehalt theilweise durch einen Salpeterzusatz. Es erfordern z. B. 100 Grain Kupferkies 75 Grain Salpeter), um einen Stein mit 50% Kupfer zu geben, 100 Schwefelkies 180 Grain Salpeter.

Bei Anwesenheit von Antimon und Arsen röstet man scharf ab, zuletzt unter Zusatz von Koks- oder Anthracitpulver. Fehlt es dann im Röstgut an Eisen und Schwefel, so giebt man passende Zuschläge davon. Ein unangenehmer Bestandtheil ist Bleiglanz, indem selbst bei länger fortgesetzter Röstung, wobei leicht Sinterung eintritt, das Blei beim demnächstigen Schmelzen weniger in die Schlacke, als in den Stein geht. Durch Zusatz von etwas Eisen beim Rohschmelzen lässt sich kupferhaltiges Blei ausscheiden; es muss aber hinreichend Schwefeleisen in der Probe sein.

Rohstein-Schmelzen.

2) Schmelzen auf Rohstein. Zur Verschlackung der Erden und der beim Rösten gebildeten fremden Metalloxyde, sowie zur Ansammlung des Kupfers in einem Stein mit 40—60, durchschnittlich 50% Kupfer mengt man das Röstgut in dem Tiegel, worin die Röstung geschah, mit 200—250 Grain trocknem Borax, 200 Grain Aetzkalk, 200 Gr. Flussspath, 150 Gr. Glas und etwa 50—100 Gr. Quarz, letztere beiden zum Schutz der Tiegel gegen Corrosion, namentlich wenn viel Schwefelkies vorhanden war und stärker geröstet werden musste. Oben auf kommt eine Kochsalzdecke. Gewöhnlich misst man die Reagentien nur in einem etwa 34 Mm. weiten, flachen Löffel und nimmt dann 1¼ Löffel Borax, 1 Löffel Flussspath, 1 Löffel Aetzkalk, ½ Löffel Glas und ¼ Löffel Quarz. Zum Schmelzen von 4 Proben dienen etwas engere Oefen, als beim Rösten, z. B. von 46 Cm. Tiefe, 20 Cm. Breite und 25 Cm. Länge. Man lässt die mit einer rostartig durchbrochenen Schaufel aufgegebenen, bis nahe an den Fuchs reichenden Koks vollständig durchglühen, erzeugt durch Wegnehmen einzelner Stücke davon Löcher zur Aufnahme des Tiegels, wirft auf deren Sohle ein Stück kalten Koks, setzt den Tiegel darauf und umgiebt ihn ebenfalls mit kalten Koks, wenn die Erze vorher geröstet waren. Wollte man die Tiegel bei solchem Erz gleich in die volle Gluth bringen, so würden sie leicht reissen. Ist bei bedecktem Windofen die Masse nach etwa 20 Min. in Fluss gekommen, so fügt man zur bessern Ansammlung der Steintheilchen aus einer gestielten Mengkapsel (Taf. VI. Fig. 126b) noch etwas Fluss hinzu, bestehend aus 1 Löffel voll Kalk, 1 Löffel voll eines Gemenges von 2 Thln. Flussspath und 1½ Thl. Borax und nach Bedürfniss Salpeter oder schwefelhaltige Substanzen, um einen weder zu kupferreichen, noch zu kupferarmen Stein zu erhalten, welcher in beiden Fällen schlechter röstet. Zu arme, also schwefelreiche Beschickungen erhalten einen Salpeterzusatz (etwa ½ Löffel voll),

zu schwefelarme (z. B. oxydische oder zu stark geröstete Erze) Schwefelkies oder ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel oder Weinstein und Schwefel. Man erkennt vor dem Zusatz des Flusses einen Schwefelüberschuss an dem lebhaften Blasenwerfen in der Mitte der geschmolzenen Masse, einen Mangel an Schwefel an der auf der Schmelze erscheinenden azurblauen Flamme, welche wahrscheinlich dadurch entsteht, dass Kupfer, statt sich zu schwefeln, verschlackt wird und mit dem Chlor des Kochsalzes jene Flamme bildet.

Bei zu armen Königen setzt man je nach dem Schwefelgehalt 3—9 dwts (S. 103) Salpeter hinzu; bei zu reichen Königen wählt man, wobei die Erfahrung das richtige Verhältniss an die Hand geben muss, eine der folgenden Compositionen: 3 dwts Salpeter, 1 dwts Weinstein; desgl. 3 und 2-$2^1/_2$; desgl. 3 und 2 und 1 dwt Schwefel; desgl. 3, 2 und 2; desgl. 3, $2^1/_2$ und $2^1/_2$. Bei zu schneller Schmelzung wirkt wegen zu frühen Niedersinkens des Königs der Salpeter unvollständig ein.

Die gehörig geschmolzene Masse wird in eine eiserne Giessform (Taf. VII. Fig. 133) gethan, diese im Wasser abgekühlt, umgekippt, die Schmelze unterwärts in Wasser abgekühlt und der König vorsichtig entschlackt, wobei eine gute Schlacke beim losen Drücken in eckige Fragmente zerbricht, sich leicht vom König trennen lässt und beim Zerklopfen keine eingeschlossenen Steintheilchen zeigt. Bei Mangel an Flussspath oder Kalk entsteht eine glasige, stark an dem König anhaftende, bei einem Uebermass davon eine dickflüssige, den Tiegel stark angreifende Schlacke. Unreine, kupferhaltige Schlacken werden nochmals mit Schwefel oder Schwefelkies umgeschmolzen. Bei 40—60, dchschn. 50% Kupfergehalt ist der König bronzefarbig, glänzend, oberflächlich convex, rissig und spaltig, leicht zu zerbrechen und zu pulvern. Mit abnehmendem Kupfergehalt wird derselbe messinggelb bis eisengrau, matt, äusserlich rauh, oberflächlich mehr flach und zuweilen blasig, härter und schwieriger zu zerkleinern. Zu reiche Könige sind mehr rund, äusserlich sehr glatt und blank bei halbmetallischem Glanze und dunkler Farbe, auf dem Bruche muschlig, dicht und stark stahlblau, sie sind härter und bei ihrem grössern Gehalt an Schwefelkupfer sintern sie beim Rösten leicht. Die bezeichneten Eigenschaften werden durch einen Gehalt an Blei, Zink, Antimon, Arsen etc. verändert. Zur Beurtheilung der Könige muss der frische Bruch des völlig erkalteten Kornes betrachtet werden oder

man lässt den König so weit erkalten, dass er keine Anlauffarben mehr bekommt, und thut einen Tropfen Wasser darauf, worauf er leicht zu zerbrechen ist.

Zum Halten der Könige, Schlacken etc. dient eine stählerne oder kupferne Zange (Taf. VI. Fig. 123 a).

Hat man mehrere Könige, so legt man jeden in einen kleineren, zu seiner demnächstigen Schmelzung bestimmten Tiegel (Taf. VI. Fig. 90 b), numerirt die Tiegel mit Röthel und versieht jeden derselben äusserlich noch mit zweierlei Zeichen oben und unten. Das eine Zeichen soll den nach dem Aussehen des Königs taxirten Kupfergehalt desselben angeben, um danach beim nachfolgenden Steinschmelzen die zu nehmende Salpetermenge zu normiren, und bedient man sich dazu nachstehender Symbole mit darunter gesetztem, dadurch bezeichnetem Kupfergehalt:

½	⊩	‖	12	13.
45—50	50—55	55—60	60—62	62—65 %.

Das zweite Symbol bezeichnet die taxirte Grösse des Steins und, da diese von dem Kupfergehalt des Erzes wesentlich abhängt, zugleich auch den muthmasslichen Kupfergehalt des Erzes, um danach demnächst beim Steinschmelzen die anzuwendende Weinsteinmenge abschätzen zu können, welche mit der Grösse des Steins wächst. Nachstehende Symbole mit den sie bezeichnenden procentalen Kupfererzgehalten darunter sind üblich:

Ш	III	ᗰ	⊔	II	Π	⊥	I	T
1—3	3—5	5—7	7—9	9—12	12—15	15—18	20	über 20 %.

Danach bezeichnet z. B.

$$2\ \begin{matrix}\Vdash\\ \mathrm{I}\end{matrix}$$

das Erz Nr. 2 mit 50—55 % Kupfer im Stein und 20 % Kupfer im Erz. Bei einem Antimon- und Arsengehalt macht man den Stein möglichst reich, z. B. 65 procentig.

Gerade die Taxation dieser Gehalte nach dem Augenmasse erfordert eine bedeutende Uebung.

Rohsteinröstung.

3) Rösten des Rohsteins. Die Rohsteinkönige werden in einem messingnen Mörser mit Schliessdeckel und oberhalb desselben um das Pistell gelegtem Handtuche zur Verhütung des Stäubens feingestossen und entweder im Tiegel im Windofen geröstet, indem man zu Anfang fortwährend 15—20 Min. lang rührt, dann seltener und die Röstung ½—1 Stunde fort-

setzt — oder man vertheilt das Steinpulver auf mehrere Röstscherben und röstet unter der Muffel unter wiederholtem Aufreiben und Einmengen von jedesmal etwa 20 Grain Anthracitpulver. Qualmen die Proben nicht mehr, so giebt man zur Zerlegung der schwefelsauren Salze noch eine Hitze oder mengt besser kohlensaures Ammoniak ein.

Schwarzmachen.

4) Schwarzkupferschmelzen. Man mengt den gerösteten Stein im Röstgefäss mit 50—150 Grain Soda, 50—150 Gr. Weinstein (oder 15—20 Gr. Kohlenpulver) und 20—30 Gr. Borax oder mit 50—200 Gr. Weinstein, 10—50 Gr. Salpeter und 20—30 Gr. Borax oder am häufigsten mit 1/4 Löffel Salpeter, 1/3—1/2 Löffel Borax und 2 Löffel Weinstein und giebt eine Decke von feingeriebenem Kochsalz, wozu man nach 10 Min., wenn Alles in Fluss ist, noch etwas weissen Fluss hinzufügt, falls die Schlacke sehr unruhig fliesst, was ein Beweis von einer grösseren Menge Unreinigkeiten, namentlich von Eisen ist.

Man giesst in einen Einguss aus, kühlt wie vorhin ab, entschlackt nach dem Erkalten die Masse und hebt die Schlacke zum Umschmelzen auf. Es entstehen leicht kupferhaltige Schlacken bei Mangel an Kohle, zu viel Borax, zu niedriger oder zu hoher Schmelztemperatur oder wenn das Kupfer längere Zeit flüssig geblieben ist und sich dabei oxydirt hat.

Oxydirten und gesäuerten Erzen und Producten setzt man ausser obigen Zuschlägen noch 20—30 Grain Kalk und Eisenoxyd zu, wenn diese Körper im Probirgute fehlen, wo sich dann der oberflächlich glatte und meist convexe, auf dem Bruche feinkörnige, matte, grauliche bis kupferrothe König gut von der Schlacke trennen lässt. Fremde Metalle verändern die Farbe in ein helleres Grau und machen den König bald weicher (Blei), bald härter (Eisen, Antimon, Arsen, Zinn). Bei unvollständiger Röstung ist der zu verwerfende König mit einer dunklen Steinschicht überdeckt. Ein Bleigehalt vermehrt die Kupferverschlackung.

Schwarzkupfer-Waschen.

5) Waschen des Schwarzkupfers. Zur theilweisen Entfernung fremder Substanzen durch Verschlackung thut man den König nebst 1 Löffel voll weissem Fluss und 1 Löffel voll feingeriebenem Kochsalz (zu grobes erzeugt ein Spritzen) in eine gestielte Mengkapsel und aus dieser in den starkglühenden Schwarzkupfer-Schmelztiegel, giesst die gutgeschmolzene Masse nach 5—8 Min., wenn Tiegel und Schlacke gleiche Farbe haben,

in einen Einguss, kippt diesen nach einigem Erkalten um, kühlt die Masse unterwärts in Wasser und entschlackt.

Der weisse Fluss (S. 127) wird auf die Weise bereitet, dass man 2 Vol. Weinstein in kleinen Stücken und 3 Vol. Salpeter in Krystallen (nicht gepulvert, weil sonst die Reaction zu stark wird) in einen Eisentopf thut, ein dickes glühendes Eisen einhält und umrührt, dann nach dem Erkalten feinreibt.

Gaar-schmelzen.

6) Gaarschmelzen des Schwarzkupfers. Man schmilzt den gewaschenen König in dem stark rothglühenden Tiegel vom Waschen rasch ein und fügt, sobald die mit einer Oxydhaut überzogene Masse blank geworden und sich Augen zeigen, in die Mengkapsel hinter einander gethan 1/2 Löffel voll weissen Fluss und 1 Löffel voll trocknes feines Kochsalz hinzu, welches letztere theils eine zu rapide gaarende Wirkung des weissen Flusses vermindert, theils die Verflüchtigung von Antimon, Arsen etc. befördert, während der Salpetergehalt im weissen Fluss die Oxydation der fremden Beimengungen veranlasst. Je nach der Reinheit des Schwarzkupfers stimmt man die oxydirende Wirkung durch mehr Zusatz von Salpeter oder Weinstein bei Darstellung des weissen Flusses.

Hat der Tiegel die gehörige Hitze, so lässt man den Ofen theilweise offen, um Luft zutreten zu lassen und den König zu beobachten; bei mangelnder Hitze wird der Ofen anfangs geschlossen. Zeigt sich nicht alsbald eine meergrüne, die Reinheit des Kupfers bekundende Farbe, so fügt man nach 3—4 Min. dieselbe Menge weissen Fluss und Kochsalz wie oben nach, verschliesst den Ofen und giesst den Inhalt des Tiegels nach 8—10 Min. vom Anfang des Prozesses in einen mit Oel, Graphit oder Holzkohlentheer ausgestrichenen Einguss, kippt diesen nach einigem Erkalten um, löscht die herausgefallene Schmelze unterhalb in Wasser ab und entschlackt. Geübte Probirer sehen zwar schon beim Ausgiessen der Masse an der Trübigkeit oder Klarheit, wie der König ungefähr beschaffen ist, man muss aber immer noch nach seiner Aussenbeschaffenheit beurtheilen, ob der König gaar, übergaar oder noch roh. Ein gaarer König ist mehr oder weniger flach, oberflächlich orangeroth, weich, hämmerbar und zähe bei zartseidenglänzendem Bruche, welchen man dadurch hervorbringt, dass man den König mit einem Meisel einkerbt und dann im Schraubstock zerbricht.

Vertiefungen auf der Oberfläche des Königs, ein körniger purpurrother Bruch und rosen- oder carminrother Ueberzug bei

sehr rother, stark am König anhängender Schlacke deuten auf Uebergaare, also auf einen zu scharfen, salpeterreichen Fluss oder zu lange Oxydation zu Anfang vor Hinzufügung des Raffinirflusses. Bei noch nicht hinreichender Gaare zeigt der König keine reine Kupferfarbe und muss noch ein oder mehrere Male gefeint werden. Besonders Zink verzögert das Blankwerden nach dem Einschmelzen und ein Nickel-, Kobalt-, Zinn- und Antimongehalt lässt sich nur durch einen geringen Bleizusatz entfernen, welcher aber stets Kupfer verschlackt.

Schlackenschmelzen.

7) Schlackenschmelzen. Die Gaar- und Schwarzkupferschlacken werden mit 50—100 Grain Weinstein und 5—10 Gr. Kohlenpulver oder mit 50 Gr. Soda, 50—100 Gr. Weinstein und 5—10 Gr. Kohle oder meist nur mit etwas Weinstein allein aus der gestielten Mengkapsel in den noch vom Gaarschmelzen her stark glühenden Tiegel geschüttet und 10—15 Min. lang geschmolzen. Den erfolgenden König von 1—5 Grain Gewicht macht man nöthigenfalls gaar.

3. Kapitel.

Probeschmelzen im Grossen.

Anwendbarkeit.

§. 94. Allgemeines. Wo bei armen Erzen, z. B. Kupferschiefern, das richtige Nehmen einer Durchschnittsprobe Schwierigkeiten macht, führt man wohl ein Probeschmelzen im Grossen aus, so im Mansfeldschen. Man sucht von jedem Fuder à 60 Ctr. nach der Hütte gefahrener Schiefer einige Stücke aus, sammelt dieselben bis zu 1—4 Fuder an, röstet und verschmilzt sie mit 4—6 Ctr. Flussspath pro Fuder in einem kleinen Schachtofen. Bei Sanderzproben setzt man erst eine Schieferprobe durch, dann Schiefer- und Sanderz zusammen und berechnet aus der Differenz den Gehalt an Rohstein. 1 Fuder Sanderze wird mit $17^1/_2$ Ctr. Flussspath, 20 Ctr. Rohschlacken und 3 Ctr. Kalkstein beschickt. Der erfolgende Rohstein wird sorgfältig gereinigt, gewogen, in kleine Stücke zerschlagen und nach der schwedischen Probe (§. 97) probirt.

Verfahren.

II. Abschnitt.

Nasse Proben.

Praktische Methoden.

§. 95. Allgemeines. Von der vorhandenen grossen Anzahl hierher gehöriger Proben empfehlen sich für dokimastische Zwecke wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit von den gewichtsanalytischen Proben die modificirte schwedische und die Kupfersulphürprobe, von den volumetrischen die Cyankalium- und PELOUZE'sche Probe und von den colorimetrischen die HEINE'sche und JACQUELIN'sche Probe.

Auswahl der Proben.

Die Auswahl der einen oder andern Methode richtet sich theils nach dem Kupfergehalt des Probirgutes (HEINE'sche Probe für die kupferärmsten Substanzen), theils nach den zur Disposition stehenden Geräthschaften und Reagentien, theils und hauptsächlich nach der Anwesenheit gewisser Substanzen im Probirgut, welche mehr oder weniger auf die Genauigkeit des Resultates influiren. Ein Antimon- und Arsengehalt schadet z. B. nicht bei der Cyankalium-, PELOUZE'schen und HEINE'schen Probe, macht aber die schwedische und theilweise die Kupfersulphürprobe umständlicher, indem man diese Substanzen zuvor in geschwefelten Zustand versetzen und dann durch Schwefelalkalien extrahiren muss. Auch durch Rösten und ein passendes Verfahren beim Auflösen (S. 35) lassen sich die angeführten Stoffe theilweise beseitigen. Nickel und Kobalt, in Ammoniak resp. mit blauer und rother Farbe auflöslich, beeinträchtigen besonders das Resultat derjenigen Proben, bei welchen eine Reaction auf in Ammoniak mit blauer Farbe gelöstes Kupferoxyd ausgeübt werden soll (Cyankalium-, PELOUZE'sche und colorimetrische Probe), in welchem Falle man das Kupfer aus der ursprünglichen sauren Lösung durch Ausfällen mit Eisen, Schwefelwasserstoffgas oder unterschwefligsaurem Natron von jenen Stoffen abscheidet und behuf der weitern Probe den kupferreichen Niederschlag in Säure wieder auflöst. Zink schadet nur bei der Cyankaliumprobe, sowie ein Ueberschuss von Eisen bei allen mit Ammoniak zu behandelnden Proben (Cyankalium-, PELOUZE'sche und colorimetrische Proben), indem der voluminöse Niederschlag von Eisenoxydhydrat leicht Kupfer zurückhält. Man trennt dann zuvor das Kupfer vom Zink und auch vom Eisen ähnlich wie vom Nickel und Kobalt oder durch wiederholtes Auflösen des voluminösen Eisenniederschlages und Fällen mit Ammoniak. Auch

durch ein passendes Verfahren beim Auflösen des Probirgutes (S. 35) kann man auf die theilweise Entfernung des Eisens hinwirken.

1. Kapitel.

Gewichtsanalytische Proben.

Werth der Proben.

§. 96. Allgemeines. Von den hierher gehörigen Proben, der schwedischen und der Kupfersulphürprobe, ist letztere, obgleich etwas complicirter, wegen geringerer Schädlichkeit fremder Metalle einer allgemeinern Anwendung fähig, als erstere und gewährt analytische Genauigkeit sowohl bei den höchsten, wie bei den niedrigsten Kupfergehalten.

Theorie.

§. 97. Modificirte schwedische Kupferprobe. Dieselbe beruht auf der längst bekannten Thatsache, dass Kupfer aus schwefel- und salzsaurer Lösung vollständig, aber unvollständig aus salpetersaurer Lösung durch Eisen metallisch ausgefällt wird. Die Uebelstände (Zeitverlust, Bildung basischer Salze etc.), welche mit dem früher üblichen Verfahren [1]) bei Ausführung dieser Probe verbunden waren, sind durch passende Abänderung desselben von dem Verfasser [2]) beseitigt und hat das so modificirte Verfahren auf verschiedenen Hütten (Oberharz, Unterharz, Agordo, Mansfeld [3])) für kiesige Erze, Leche, Schwarzkupfer, Grubencementwässer etc. Eingang gefunden, ist auch sonst empfohlen worden, z. B. von v. HUBERT [4]), STRENG [5]), STORER [6]), FIELD [7]) u. A.

Einfluss anderer Metalle.

Ohne Einfluss auf das Proberesultat sind Eisen, Mangan und Zink, weil sie überall nicht von Eisen gefällt werden. — Nickel und Kobalt werden selbst in der Kochhitze von Eisendraht gar nicht oder nur spurenweis niedergeschlagen. Nach Andern sollen diese Metalle zum geringen Theil in Folge des durch Contact von Kupfer und Eisen entstandenen galvanischen Stromes in der Hitze, nicht in der Kälte präcipitirt werden, so

1) Bgwfd. I, 409. II, 305. VII, 18.
2) B. u. h. Ztg. 1854. S. 35; 1855. S. 33.
3) B. u. h. Ztg. 1865. S. 153.
4) Oestr. Ztschr. 1854. S. 225; B. u. h. Ztg. 1855. S. 37.
5) Pogg. Ann. XCIV, 506.
6) B. u. h. Ztg. 1860. S. 484.
7) B. u. h. Ztg. 1861. S. 167.

auch durch WINKLER's Eisenpulver (S. 139). — Quecksilber wird durch Eisen gefällt und erfordert zu seiner Entfernung ein Glühen des erhaltenen Cementkupfers auf einem Röstscherben, wobei letzteres als Oxyd (mit 79,83 % Kupfer) bestimmt wird. — Blei, durch Eisen fällbar, schadet nicht, weil dasselbe beim Auflösen in Schwefelsäure im Rückstande bleibt und nur spurenweise in Lösung geht. — Zinn und Antimon, beide durch Eisen präcipitirbar, werden dadurch beseitigt, dass man das Probirgut durch Salpetersäure zersetzt, filtrirt und das von Antimon und Zinn befreite Filtrat mit Schwefelsäure eindampft. — Arsen, durch Eisen fällbar, erfordert zu seiner Abscheidung ein Auflösen der Substanz in Königswasser, Neutralisiren der Lösung und etwa halbstündige Digestion derselben mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, worin sich die Schwefelmetalle des Arsens sowie auch, wenn sie gleichzeitig vorhanden, die des Antimons, Zinnes und Goldes lösen. Man filtrirt, nachdem kurze Zeit aufgekocht, die unlöslichen Schwefelmetalle, darunter Schwefelkupfer ab, wäscht einigemal mit kaltem etwas Schwefelnatrium enthaltenden Wasser aus, verschliesst die Spitze des Trichters und giesst auf dessen Rand, oberhalb seines Inhaltes, heisses Königswasser, wo sich dann die Schwefelmetalle vom Filter ablösen, nach dessen Durchstossung in ein Digerirglas gespritzt und jetzt wie eine arsenfreie Probe auf die unten angegebene Weise behandelt werden. Hat man einen Schwefelwasserstoffapparat zur Hand, so kann man auch die antimon- oder arsenhaltige Lösung mit Ammoniak übersättigen und Schwefelwasserstoff einleiten, wo sich dann die gebildeten Schwefelmetalle des Antimons, Arsens, Goldes und Zinnes im gleichzeitig entstandenen Schwefelammonium auflösen. Man filtrirt und verfährt weiter, wie eben angegeben. STORER empfiehlt, das Arsen mit dem Kupfer niederzuschlagen und durch Glühen in Wasserstoff ersteres zu entfernen. Auch röstet man wohl antimon- und arsenhaltige Substanzen ab und verfährt mit dem Röstgut wie gewöhnlich (z. B. mit Fahlerzen auf Rothenbacher Hütte). — Silber bleibt beim Lösen als Chlorsilber im Rückstand.

Manipulationen. 1 Probircentner des möglichst fein geriebenen, nöthigenfalls bei Anwesenheit schädlicher Metalle in vorhinniger Weise vorbereiteten Probirgutes wird in einem Kolben durch Königswasser zersetzt, etwas bleifreie Schwefelsäure vorsichtig hinzugefügt und damit zur Trockne oder nur so weit eingedampft, bis alle Salpetersäure vollständig ausgetrieben ist und weisse

Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Die erkaltete Masse weicht man in heissem Wasser auf oder kocht sie mit Wasser kurze Zeit, nachdem nöthigenfalls, wenn sie ganz trocken war, einige Tropfen Schwefelsäure zur Lösung etwa entstandener basischer Kupfersalze hinzugefügt. Man filtrirt in einen geradwandigen Kolben (Taf. VI. Fig. 104), wäscht den Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers mit heissem Wasser aus und kann in ersterem nach dem Trocknen durch Schmelzen mit Potasche, Mehl und Eisen einen Bleigehalt bestimmen (S. 164).

Zu dem etwas sauren, nicht zu concentrirten Filtrat fügt man 2 oder 3 etwa 30—40 Mm. lange Eisendrahtstifte und erwärmt die dieselben bedeckende Flüssigkeit bis zur lebhaften Wasserstoffgasentwicklung, wo sich dann das Kupfer schwammförmig auf dem Eisen niederschlägt. Bei zu concentrirter und nicht hinreichend saurer Lösung setzt sich das Kupfer zu fest am Eisen an. Ist nach 10—15 Min. die blaue Färbung der Flüssigkeit verschwunden und zeigt sich — welche Probe nie zu unterlassen ist, weil selbst bei ganz farbloser Flüssigkeit dieselbe noch Kupferoxydul enthalten kann — an einem eingetauchten angespitzten Eisendraht kein rother Kupferanflug mehr, so decantirt man die saure Flüssigkeit möglichst vollständig von Eisendraht und Kupfer, füllt den Kolben mit kaltem Wasser, um die Bildung basischer Eisensalze thunlichst zu vermeiden, decantirt und wiederholt diese Operation noch 2—3mal mit kochendem Wasser, worauf man auf die Kolbenmündung eine flache Porzellanschale (Tassenschale) hält, den Kolben umkippt, das Eisen nebst Kupfer in die Schale gelangen lässt und dann den Kolben, nachdem sich alles Kupfer abgesetzt hat, seitwärts bei etwas geneigter Schale rasch abzieht. Man reibt mit den Fingern das noch an den Eisendrähten haftende Kupfer fort, spült letztere im Wasser der Schale ab und entfernt sie, worauf man die Flüssigkeit vorsichtig möglichst vollständig vom Kupfer decantirt, wobei vom Eisen herrührende Kohlenstofftheilchen mit fortgehen. Die Schale wird zum Trocknen ihres Inhaltes so vorsichtig auf einem Sandbade, im Stubenofen etc. erhitzt, dass sich das Kupfer nicht oxydirt, dieses mittelst eines Borstenpinsels aus dem Porzellangefäss ins Wagenschälchen gekehrt, dann gewogen und wieder getrocknet, bis zwei Wägungen übereinstimmende Resultate geben. Das Kupfer muss eine rothe Farbe besitzen und kein gelbes basisches Eisensalz wahrnehmen lassen. Eine

schwarze Farbe, wenn sie nach dem Fällen rothen Kupfers beim Trocknen desselben entstanden ist, deutet auf Oxydation; man glüht, wenn diese stark gewesen, das Kupfer alsdann auf einem Röstscherben bei Luftzutritt unter der Muffel und bestimmt es als Oxyd. Wurde das Kupfer schon beim Fällen mit Eisen schwarz, so schieden sich mit demselben andere Metalle (Antimon, Arsen, Blei) aus und zwar später, als das Kupfer, so dass man bei einiger Uebung letzteres neben ersteren ziemlich genau bestimmen kann, wenn man von Zeit zu Zeit einen spitzen Eisendraht in die Lösung bringt und zusieht, ob derselbe noch roth gefärbt wird oder anfängt schwarz zu werden. Letzteren Falls unterbricht man den Fällprozess sofort und erhält so reines Kupfer, während man aus der gebliebenen Lösung durch Zink Antimon und Arsen niederschlagen und ihre Gesammtmenge bestimmen kann. Auf diese Weise lässt sich z. B. ein grösserer Kupfergehalt im Hartblei bestimmen, wenn man durch eine passende Aufschliessmethode (S. 35) den grössten Theil des Antimons zuvor abscheidet.

Sollen bei dieser Probe genaue Resultate erfolgen, so muss man nach Vorstehendem die Bildung basischer Eisensalze, einen mechanischen Kupferverlust beim Decantiren und die Oxydation des Fällkupfers beim Trocknen vermeiden. Man filtrirt deshalb wohl das Kupfer ab, trocknet das Filter in einer bedeckten Porzellanschale, glüht den davon genommenen Rückstand, verbrennt das Filter und bestimmt das Kupfer als Oxyd, bei welchem Verfahren man z. B. zu Agordo bis auf Tausendstel genaue Resultate erhält. Storer empfiehlt das Kupfer in Wasserstoff zu glühen, wobei vorhandenes Oxyd reducirt und Arsen vollständig verflüchtigt wird.

Sämmtliche Operationen bei der beschriebenen modificirten schwedischen Probe nehmen für 10—12 Proben nur 2—3 Stunden Zeit in Anspruch und man erhält bei sorgfältigem Arbeiten mit Decantation wenigstens bis auf $^1/_2$ % genaue Resultate.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Cementwässern zu Schmöllnitz dampft man 1 Liter davon zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, extrahirt das Kupfer mit Wasser, fällt dasselbe durch Eisen, filtrirt, glüht das Kupfer und reducirt das Oxyd durch Schmelzen mit schwarzem Fluss. Die erhaltenen Gramme Kupfer geben nach der Reduction Lothe des Wiener Handelsgewichtes in 1 Cbfss. Wasser.

Modificationen.

Durch Anwendung von Zink statt Eisens zur Kupferfällung ist dieser Probe bei entsprechender Abänderung der Manipulationen von MOHR[1]) und FRESENIUS[1]) analytische Genauigkeit gegeben; für dokimastische Zwecke sind jedoch Eisendrahtstäbe vorzuziehen, weil das in Granalienform angewandte Zink sich erst ganz auflösen muss, nicht selten Blei enthält und bei Vorhandensein von Nickel etc. dieses in grösserer Menge fällt, insofern man nach M'CANDLESS[1]) nicht das Kupfer durch einen besonders erzeugten elektrischen Strom niederschlägt, wobei Nickel nicht mitfällt. Auch LUCKOW[2]) empfiehlt, das Kupfer durch einen galvanischen Strom abzuscheiden und von Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan zu trennen. Man bedarf dazu besonderer Geräthschaften (Platinschale, MEIDINGER'sche Elemente etc.) und erhält das Kupfer in cohärenter, weniger leicht oxydirbarer Form. CLASSEN[3]) empfiehlt statt Zinks das reinere Cadmium in Stangenform.

Werth der Probe.

§. 98. Bestimmung des Kupfers als Sulphür. Diese Probe eignet sich zur genauen Kupferbestimmung sowohl bei reichen, wie auch bei armen Substanzen und ist ohne Weiteres einer allgemeineren Anwendung fähig, als die schwedische Probe. Sie beruht darauf, dass man aus saurer Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas oder unterschwefligsaures Natron[4]) als Schwefelkupfer fällt, dieses durch Glühen bei Luftabschluss unter Verflüchtigung von Schwefel in Ꞓu verwandelt und aus letzterem den Kupfergehalt berechnet. 100 Ꞓu enthalten 79,85 % Cu.

Einwirkung fremder Metalle.

Unschädlich sind alle Metalle, welche durch die genannten Reagentien aus saurer Lösung nicht gefällt werden (Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt); Blei bleibt beim Auflösen als schwefelsaures Bleioxyd zurück; Quecksilber und Arsen werden beim Glühen des Schwefelkupfers als Schwefelmetalle verflüchtigt. Nur Antimon und Zinn machen das Verfahren etwas umständlicher, indem sie, wie bei der schwedischen Probe (S. 199), entweder durch Auflösen der Substanz in Salpetersäure in unlöslichen Verbindungen ausgeschieden oder, in theilweise Lösung gebracht, durch Schwefelkalium (S. 199) ausgezogen werden müssen.

Man wendet diese Probe beim Kupfererzankauf z. B. in Fahlun, Freiberg u. a. an.

Verfahren.

Man löst 1 Gramm Probirgut (bei reichen Substanzen ½, bei armen bis 5 Gramm und mehr) in Königswasser, dampft

1) FRESENIUS, Ztschr. f. analyt. Chem. 1864. III, 334.

2) DINGL., Bd. 177. S. 296.

3) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 96. S. 259.

4) Verhalten des unterschwefligsauren Natrons gegen Metalloxyde: HIMLY, in Ann. d Chem. u. Pharm. XLIII, 150; VOHL, ibid. XCVI, 237; SLATER, in Chemical Gazette 1855. S. 369; GIBBS, in FRESENIUS' Ztschr. III, 387.

mit etwas Schwefelsäure zur Trockne, befeuchtet die trockne Masse mit einigen Tropfen Schwefelsäure, löst in kochendem Wasser, wobei ausser unlöslichen Erden schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt, filtrirt, erhitzt das bis auf 30—50 C.C. verdünnte Filtrat zum Kochen und setzt so lange eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu, bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht und nach dem Absetzen desselben durch neuen Zusatz des Fällungsmittels nur weisser Schwefel ausgeschieden wird. Zu Fahlun fügt man auf 1 Gramm Erz mit 5—8 % Kupfer in der auf 50 C. C. verdünnten kochenden Lösung 2—3 Cubikcent. einer gesättigten Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu und kocht unter Umrühren bis zum Coaguliren des Niederschlages ¼ Stunde lang; bei kupferreicheren Substanzen, z. B. Steinen, nimmt man nur ½ Gramm und entsprechend mehr Natronsalzlösung, indem man die erforderliche Menge davon nach dem ungefähren Kupfergehalt vorher ausprobirt hat. 1 C. C. gesättigte Salzlösung enthält 0,84 Gramm Salz und fällt 0,1 Gramm Kupfer, als neutrales Sulphat in 50 C. C. Wasser gelöst. 1 C. C. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. zersetzt 5 C. C. gesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Weder bei einem grossen Ueberschusse an letzterem, noch in sehr saurer Lösung fällt das Kupfer vollständig. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd scheint durch unterschwefligsaures Natron das Kupfer nicht eher auszufallen, bis das Eisenoxyd durch das Salz in Oxydul verwandelt ist, weshalb es in solchem Falle eines grösseren Zusatzes von Natronsalz (z. B. 6 C. C.) bedarf. Auch Thonerde wird aus neutralen Lösungen durch das Natronsalz gefällt.

Der aus Schwefelkupfer und freiem Schwefel bestehende Niederschlag wird decantirt, abfiltrirt, mit kochend heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, vom Filter genommen, dieses verbrannt und die Asche desselben gemeinschaftlich mit dem Schwefelkupfer in einem bedeckten Porzellantiegel so lange erhitzt, bis sich am Deckelrand kein verbrennender Schwefeldampf mehr zeigt. Bei diesem Glühen wird auch ein Gehalt an Schwefelarsen und Schwefelquecksilber durch Verflüchtigung entfernt. Das zurückbleibende $\acute{C}u$ wird im tarirten Porzellantiegel gewogen. Ein geringer Kupferoxydgehalt in der geglühten Masse schadet nichts, weil derselbe nahe dieselbe Kupfermenge enthält, wie $\acute{C}u$. Zur Vermeidung einer Oxydation kann man indess unter Hinzufügung von Schwefel beim Glühen Wasserstoffgas

oder Leuchtgas durch den Deckel in den Tiegel leiten. Letzteres setzt zwar eine geringe Menge Kohle ab, welche aber aufs Gewicht keinen wesentlichen Einfluss ausübt.

Hat sich beim Glühen schwefelsaures Kupferoxyd gebildet, so glüht FORBES[1]) mit kohlensaurem Ammoniak, wo sich dann unter Verflüchtigung von schwefelsaurem Ammoniak ein Gemenge von Ću und Ċu mit 80 % Kupfer bildet. In Freiberg nimmt man die Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoffgas vor und glüht das Präcipitat mit Schwefel unter Zuleiten von Leuchtgas.

Schwefelreiche Erze röstet man vor dem Auflösen zweckmässig etwas ab (S. 34) und von Säuren unvollständig zersetzbare Substanzen (sehr arme Erze, manche Schlacken) schliesst man zuvor durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali, Natron (S. 27) oder saurem schwefelsauren Kali auf.

---

2. Kapitel.

Volumetrische Proben.

Werth der Proben.

§. 99. Allgemeines. Diese Proben erfordern besondere Geräthschaften und nähere Bekanntschaft mit den analytisch-chemischen Operationen und Reactionen, lassen sich aber, ohne dass die Genauigkeit darunter leidet, meist schneller ausführen, als die gewichtsanalytischen. Die Anwesenheit anderer Metalle kann das Proberesultat mehr oder weniger beeinträchtigen und muss darauf besondere Rücksicht genommen werden.

Von der ziemlich grossen Anzahl vorgeschlagener, zum Theil sehr genauer volumetrischer Proben zur Kupferbestimmung sollen im Nachstehenden nur die PELOUZE'sche Schwefelnatrium- und die PARKES'sche Cyankaliumprobe angeführt werden, welche wegen ihrer leichten Ausführbarkeit und hinreichenden Genauigkeit für technische Zwecke auf Hüttenwerken mehrfach in Anwendung sind und von denen die letztere vor ersterer den Vorzug hat. Beide Proben erfordern die Herstellung lasurblauer ammoniakalischer Kupferlösungen, deren Farbenton durch einen Gehalt an Nickel, Kobalt, Chrom und Mangan, sowie auch durch Anwendung verschiedener Mengen Reagentien (§ 103)

Einfluss fremder Stoffe.

---

1) B. u. h. Ztg. 1861. S. 168.

verändert werden kann. Bei Anwesenheit der genannten fremden Metalle, sowie bei einem grösseren Thonerde- und Eisengehalt empfiehlt es sich, das Kupfer zuvor aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas auszufällen (S. 197). Nickel und Kobalt sind in allen Fällen schädlich, weil ersteres die Ammoniaklösung violett, letzteres dieselbe roth färbt. Zur Erkennung ihrer Anwesenheit braucht man nur die blaue ammoniakalische Kupferlösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu übersättigen, das Kupfer vollständig durch Zink auszufällen, die zurückbleibende Lösung einzudampfen und mit Ammoniak zu übersättigen, wo dann eine entstehende blaue Färbung auf Nickel, eine rothe auf Kobalt schliessen lässt. KÜNTZEL[1]) hat neuerdings eine Titrirmethode für Kupfer und Nickel und für Kupfer und Zink angegeben.

§. 100. Pelouze's Probe mit Schwefelnatrium.[2]) Diese Probe beruht darauf, dass Kupfer aus einer blauen ammoniakalischen Lösung durch Schwefelnatrium früher gefällt wird, als andere mit aufgelöste Substanzen (Zink, Antimon, Arsen etc.), unter Verschwinden der blauen Färbung. Die Fällung muss bei 65—85° C. der Kupferlösung geschehen, wo sich dann eine constante Verbindung von $5\,\acute{Cu} + \acute{Cu}$ erzeugt ($5\,\acute{Na} + 6\,\dot{Cu} = 5\,\acute{Cu} + \dot{Cu} + 5\,\dot{Na}$). *Theorie.*

Zur Herstellung des Titers der Normallösung löst man 1 Gramm chemisch reines Kupfer (galvanisch niedergeschlagen, dann mit Salpetersäure gereinigt, abgewaschen und getrocknet) in Salpetersäure, fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, verdünnt die blaue Lösung bis zu 200 C. C. im graduirten Cylinder (Taf. VI. Fig. 110), bringt mit der Pipette 20 C.C. davon in einen Kolben, erhitzt diesen auf einem Drahtnetz bis zu der oben bezeichneten, mittelst eines Thermometers wahrzunehmenden Temperatur und fügt so lange Schwefelnatriumlösung (S. 143) nach ganzen C. C. aus der MOHR'schen Quetschhahnbürette (Taf. VII. Fig. 135) oder der Stopfbürette (Taf. VI. Fig. 111) hinzu, bis die blaue Färbung der Lösung völlig verschwunden ist, was man am besten gewahrt, wenn man das Feuer kurze Zeit wegthut und sich das Schwefelkupfer absetzen lässt. Man wiederholt dann diese Probe noch mehrere Mal, jedesmal mit 20 C. C. *Herstellung d. Normallösung.*

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 88. S. 486. — B. u. h. Ztg. 1864. S. 52.

2) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 37. S. 449; Bd. 38. S. 407. — DINGL., Bd. 102. S. 40.

Kupferlösung, bis man völlig übereinstimmende Resultate erhält. Man lässt dann bei der zweiten Probe gleich aus der Bürette so viel Schwefelnatriumlösung hinzu, dass nach dem ersten ungefähren Versuche das Kupfer nahezu ausgefällt ist und beendigt die Reaction durch jedesmaligen Zusatz von halben C. C. Schwefelnatriumlösung. Aus der für 20 C. C. Kupferlösung verbrauchten Menge Schwefelnatrium lässt sich nun leicht berechnen, wie viel man von letzterer zu 200 C. C. Kupferlösung, welche 1 Gramm Kupfer enthalten, verbrauchen würde; diese Zahl giebt den Titer der Schwefelnatriumlösung für 1 Gramm Kupfer an und beträgt zweckmässig 50—60 C. C.

Hauptprobe. Von der Probesubstanz löst man jetzt, je nach der Reichhaltigkeit, $^1/_2$—1 Gramm und mehr in Königswasser, setzt zur Lösung Ammoniak im Ueberschuss, filtrirt bei entstandenem Niederschlage, wäscht ihn aus, löst denselben bei grösserem Eisengehalt nochmals in Säure, fällt abermals mit Ammoniak, filtrirt, verdünnt beide Filtrate zu 100 oder 200 C. C., nimmt davon mittelst der Pipette 20—40 C. C. und behandelt die bis zu der oben bezeichneten Temperatur in einem Kolben erhitzte Flüssigkeit mit der titrirten Schwefelnatriumlösung bis zum vollständigen Verschwinden der blauen Farbe. Aus der verbrauchten Schwefelnatriummenge wird der Kupfergehalt berechnet. Durch einen zweiten Versuch mit derselben Menge Lösung wird das vorhergehende Resultat bestätigt. Will man die mit Ammoniak versetzte Lösung ohne Weiteres titriren, so braucht man den Niederschlag, wenn er nicht zu bedeutend, vor dem Zusatz von Schwefelnatrium gar nicht abzufiltriren.

Bei kupferarmem Probirgut fällt man das Kupfer zuvor aus schwefelsaurer Lösung durch metallisches Zink, löst den Niederschlag in Salpetersäure und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Diese Probe erfordert Uebung zur richtigen Erkennung des Reactionsendes, das erforderliche Erhitzen der Flüssigkeit ist lästig und der Titer der Schwefelnatriumlösung veränderlich, Uebelstände, an denen die nachfolgende und deshalb in neuerer Zeit häufig angewandte Probe zum Theil nicht leidet.

Theorie. **§. 101. Parkes' Probe mit Cyankalium.**[1]) Von PARKES seit

1) B. u. h. Ztg. 1861. S. 164; 1862. S. 346; 1863. S. 302. PERCY, Metallurgy I, 479. Bemerkungen dazu von LIEBIG: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94. S. 198; von STROHMEYER: Bgwfd. XXII, No. 38.

1851 angewandt und von C. MOHR später empfohlen, beruht diese Probe darauf, dass, wenn man zu einer ammoniakalischen Lösung des Kupfers Cyankaliumlösung hinzufügt, erstere allmälig unter Bildung von Kupfercyanürkalium entfärbt und zuletzt ganz farblos wird. Die Anwesenheit von Blei, Zinn, Antimon, Wismuth und Arsen übt keinen störenden Einfluss auf das Resultat aus, dagegen schaden Nickel, Kobalt, Zink, Mangan und Silber der Genauigkeit, indem erstere beiden gefärbte ammoniakalische Lösungen geben, so dass man das Reactionsende für die Kupferbestimmung nicht richtig wahrnehmen kann, und letztere drei gleichzeitig mit dem Kupfer das Cyankalium zersetzen. In solchem Falle beseitigt man das Silber beim Auflösen des Probirgutes durch Zusatz von etwas Kochsalz oder Salzsäure und die übrigen Metalle werden dadurch unschädlich gemacht, dass man die Substanz mit Salpeter- und Schwefelsäure eindampft, die trockne mit Schwefelsäure etwas angesäuerte Masse auslaugt, aus dem sauren Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas oder unterschwefligsaures Natron (S. 199) das Kupfer mit etwas Antimon, Arsen etc. ausfällt, das Schwefelkupfer von den in Lösung gebliebenen schädlichen Metallen abfiltrirt und dann in Königswasser auflöst. Kommen Eisen und Arsen zusammen vor, so bildet sich beim Auflösen arsensaures Eisenoxyd, welches in Ammoniak mit brauner Färbung löslich, die Reaction unsicher macht. Durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia vor dem Cyankalium schlägt man dann das Arsen nieder.

Herstellung d. Normallösung. Zur Herstellung der Normalcyankaliumlösung löst man $\frac{1}{2}$ Gramm reines Kupfer (S. 141) in verdünnter Salpetersäure, dampft zur Austreibung der salpetrigen Säure etwas ab, übersättigt mit Ammoniak und verdünnt die Lösung bis zu 100 C. C. im Messcylinder. Von dieser Lösung werden zu wiederholten Malen, bis zur Erlangung übereinstimmender Resultate, jedesmal 10 C. C. aus einer Bürette mit Cyankaliumlösung versetzt, welche durch Auflösen von 20—30 Gramm Cyankalium des Handels in 1 Liter Wasser erhalten ist, bis, was nur durch Uebung zu erkennen, die blaue Farbe in eine blassviolette übergeht, welche nach 10—15 Min. vollständig verschwindet. Ist dieses nicht der Fall, so muss noch Cyankalium zugesetzt werden. Man erfährt auf diese Weise durch Rechnung, wie viel C. C. Cyankaliumlösung 1 Gramm Kupfer entsprechen.

Hauptprobe. Man löst je nach dem Kupfergehalt 0,5—5 Gramm Substanz

in Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser oder besser Salpeter- und Schwefelsäure, verdampft die freie Säure etwas, fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, filtrirt einen entstandenen Niederschlag ab, der bei einem grösseren Eisengehalt nochmals gelöst und mit Ammoniak gefällt werden muss, verdünnt das Filtrat bis zu 100 oder 200 C.C., behandelt je 20 C. C., zur Controle zweimal, mit der titrirten Cyankaliumlösung, wie oben angegeben, und berechnet aus der verbrauchten Menge von letzterer den Kupfergehalt. Es kann auch ein geringer Eisenniederschlag in der Flüssigkeit vernachlässigt und diese direct mit Cyankalium versetzt werden. Von Zeit zu Zeit (etwa alle Woche) bestimmt man den Titer der sich etwas verändernden Cyankaliumlösung und kann bis zu 0,1 – 0,2 % genaue Resultate erhalten.

Modification. Nach Fresenius[1]) ist auf das Resultat dieser Probe die Menge und Concentration des angewandten Ammoniaks, sowie die Anwesenheit neutraler Ammoniaksalze von Einfluss. v. Wolfskron[2]) hat dies bestätigt und namentlich gefunden, dass sich der Ammoniakzusatz nach der Grösse des Kupfergehaltes richten müsse, was man durch praktische Uebung leicht erreichen könne, wenn der Kupfergehalt ungefähr bekannt, so dass diese Probe für technische Zwecke allen Anforderungen entspreche, was man auch im metallurgischen Laboratorium zu Clausthal gefunden hat. Nach v. Wolfskron giebt eine verdünntere Cyankaliumlösung bessere Resultate, als stärkere, Salpetersäure bessere, als Königswasser, namentlich bei Zusatz von Schwefelsäure zur Salpetersäure sei das Reactionsende besser zu erkennen. Nach dem Hinzufügen von Ammoniak filtrirt man, namentlich bei viel Eisen, nicht gleich, sondern besser nach einiger Zeit. Fleck[3]) beseitigt alle Uebelstände der Probe dadurch, dass die auf 60° C. erwärmte Kupferlösung mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak übersättigt und auch bei dieser Temperatur mit Cyankalium titrirt wird, nachdem man zur bessern Erkennung des Reactionsendes 2 Tropfen Eisenkaliumcyanidlösung zugesetzt hat. Es bildet sich dann nach beendigter Kupferreaction eine rothe Färbung von Ferrocyankupfer, welche durch einen Tropfen zugesetzten Cyankaliums wieder verschwindet.

---

3. Kapitel.

Colorimetrische Proben.

Theorie. **§. 102. Allgemeines.** Bei den colorimetrischen Proben vergleicht man die blauen Farbenschattirungen gleich dicker Schichten

1) Fresenius, quant. Anal. 5. Aufl. S. 282. — Dessen Ztschr. f. analyt. Chem. 2. Jahrg. 2. Hft S. 214.

2) Oestr. Ztschr. 1865. No. 20.

3) Polyt. Centr. 1859. S. 1313. B. u. h. Ztg. 1860. S. 180.

der zu untersuchenden kupferhaltigen ammoniakalischen Probeflüssigkeit mit gleich dicken Schichten von Normalflüssigkeiten, welche bestimmte Kupfermengen auf ein gewisses Volum in ammoniakalischer blauer Lösung enthalten.

Von HEINE[1]) ursprünglich in Deutschland seit 1839 (von KEATES schon seit 1830 in England) nur für kupferarme Substanzen (Schlacken, Kupferschiefer etc.) angewandt, ist das Princip dieser Probe von JACQUELIN[2]), v. HUBERT[3]) und MÜLLER[4]) erweitert und auch für kupferreichere Substanzen angepasst worden. Obgleich für letztere, wie die neuesten Mittheilungen v. HUBERT's[5]) beweisen, sehr genaue Resultate erhalten werden können, so zieht man doch zur Bestimmung grösserer Kupfergehalte meist eine gewichtsanalytische Bestimmung vor, weil es dabei namentlich weniger Geräthschaften bedarf und verschiedene Individuen gegen die Farben verschieden empfänglich sind, auch die blaue Farbe des Kupferoxydammoniaks in Folge noch nicht genau gekannter Einflüsse sich zuweilen mehr oder weniger ins Grünliche neigt, was die Beobachtung erschwert. Nach MÜLLER[6]) steht die Färbung im engsten Zusammenhange mit der verbrauchten Ammoniakmenge und die grünlichblaue Färbung macht sich um so bemerklicher, je grösser der Ammoniaküberschuss oder je mehr Ammoniaksalze in Lösung. Derselbe empfiehlt deshalb, sich einer titrirten Ammoniaklösung zu bedienen und anzumerken, wie viel Volumina Ammoniak nach Neutralisation der freien Säure verbraucht sind. Salpetersaure Kupferoxydlösung giebt eine intensiver blaue Färbung, als schwefelsaure; eine salzsaure Lösung erscheint mehr grünlich, weshalb man zum Auflösen der Salpetersäure den Vorzug giebt. Nach einiger Zeit werden, selbst rein blaue, namentlich die schwächeren Normallösungen grünlich und verlieren an Intensität, weshalb sie von

1) Bgwfd. I, 33; XVII, 405.

2) DINGL. CXII, 38. ERDM., J. f. pr. Chemie XLVI, 174. Bgwfd. XI, 300.

3) v. HUBERT, Anleitung, durch Colorimetrie den Kupfergehalt von Erzen und Hüttenproducten schnell und genau zu ermitteln. Wien 1851. B. u. h. Ztg. 1849. S. 677; 1851. S. 804.

4) MÜLLER, das Complementair-Colorimeter. Chemnitz 1854. Bgwfd. XVII, 406; XVIII, 18, 101, 117. ERDM., J. f. pr. Chem. LX, 474.

5) Schemnitzer und Leoben. Jabrb. XIV, 1865. S. 187.

6) Bgwfd. XVIII, 118; XIX, 8.

Zeit zu Zeit frisch bereitet werden müssen, falls ein Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und frischem Ammoniak nichts hilft.

Statt dieser veränderlichen Normallösungen hat DEHNES[1]) blaue Kobaltgläser angewandt, deren Farbenton mit ammoniakalischen Kupferlösungen von bestimmtem Gehalt übereinstimmt.

Da Nickel, Kobalt und arsensaures Eisenoxyd mit Ammoniak gefärbte Lösungen geben, so muss das Kupfer, wie bei den volumetrischen Proben (S. 197) durch Schwefelwasserstoffgas oder unterschwefligsaures Natron aus saurer Lösung ausgefällt und das ausgewaschene Schwefelkupfer behuf der colorimetrischen Prüfung wieder aufgelöst werden. Auch führt ein solches Ausfällen des Kupfers durch Schwefelwasserstoffgas oder aus schwefelsaurer Lösung durch Eisen oder Zink zu genaueren Resultaten, wenn viel Eisen und Thonerde vorhanden, welche beim Fällen mit Ammoniak viel Kupfer zurückhalten.[2])

Bleireiche Substanzen mit geringen Kupfergehalten (Blei, Glätte etc.) werden in grösseren Mengen (bis 50 Grm. u. mehr) in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und erst die Lösung davon mit Ammoniak behandelt, wenn kein grösserer Eisengehalt vorhanden, sonst fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und titrirt das Eisen wohl mittelst Chamäleons.[3])

In Säuren unlösliche Substanzen, z. B. manche Schlacken, müssen aufgeschlossen und zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne gedampft werden. Kupferschiefer brennt man zur Entfernung des Bitumens zweckmässig vorher. Es empfiehlt sich, die Proben immer unter gleichen Verhältnissen anzustellen, namentlich die Säure- und Ammoniakmengen nach C.C. zuzusetzen.

Am häufigsten von den colorimetrischen Proben wird die HEINE'sche zur Bestimmung geringer Kupfergehalte unter $1/2$ % angewandt, zuweilen für grössere Gehalte auch die JACQUELIN-HUBERT'sche. MÜLLER's Verfahren, obgleich sehr genau, erfordert einen für dokimastische Zwecke meist zu theuren Apparat.

HEINE's Probe.

§. 103. **Heine'sche Probe für kupferarme Substanzen** (Kupfer-

1) DINGL., Bd. 172. S. 440.
2) Bgwfd. XVII, 409.
3) FRESEN. Ztschr. III, 490.

schlacken, Kupferschiefer, Blei, Bleiglätte, Eisen, Eisensteine etc). Zur Herstellung der Normallösungen (Musterflüssigkeiten) löst man (z. B. im chemischen Laboratorium zu Clausthal) zunächst 1/2 Pfd. = 5 Loth (0,025 Grm.) chemisch reines (galvanisches) Kupfer in einer porzellanen Mensur von 4 Unzen (120 Grm. = 120 C.C.) Wasserinhalt in einigen Tropfen reiner Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, verdünnt die Lösung mit destillirtem Wasser bis zur Marke, thut diese Lösung in ein oblonges Probeglas (Taf. VI. Fig. 107), verschliesst dasselbe dicht und bemerkt darauf 5 à 4, d. h. 5 Lth. Kupfer in 4 Unzen Flüssigkeit. Auf dieselbe Weise bereitet man weitere Normallösungen jedesmal von 4 Unzen Volumen mit 4, 3, 2, 1 und 1/2 Loth (0,0025 Grm.) Kupfer, thut dieselben in die Probegläser und signirt diese gehörig. (LE PLAY bereitet Musterflüssigkeiten mit einem Gehalte von 0,001, 0,002, 0,003 und 0,004 Gramm auf 25 C.C.; PERCY nimmt den geringsten Gehalt zu 1/10 Grain = 0,0065 Gramm).

Herstellung der Normallösungen.

Nach WAGMEISTER[1]) muss man sich bei Bereitung der Normallösung chemisch reiner Reagentien bedienen, indem z. B. ordinäres Ammoniak die Lösung meist etwas grünlich färbt. Denselben Farbenton veranlasst ein Ueberschuss von Ammoniak, welcher dann durch einige Tropfen Salpetersäure wieder in reines Lasurblau umzuändern ist. Bei häufigem Gebrauche muss die Normallösung öfters frisch bereitet werden, weil in der Wärme, so wie auch durch Verdunsten von Ammoniak die Farbe wechselt, indem geringe Mengen im Kupfer vorhandenes Eisen ausgefällt werden. Die zum Lösen angewandte Säure übt nach demselben keinen Einfluss auf den Farbenton aus.

Das Probirgut (1 Probircentner und mehr) wird mittelst Salpetersäure oder Königswasser zersetzt (nöthigenfalls z. B. bei Schlacken vorher aufgeschlossen und das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, die freie Säure etwas verdampft, die Lösung mit Ammoniak wenig übersättigt, in die 4 Unzen-Mensur filtrirt und der Rückstand gehörig ausgewaschen.

Herstellung der Probelösung.

Bei viel Eisen und Thonerde, welche beim Fällen mit Ammoniak Kupfer zurückhalten, (z. B. bei Proben unter 5% Kupfer 0,2–1,0%, bei kupferreicheren Proben mehrere Procent), muss der Niederschlag noch ein- oder zweimal aufgelöst, von Neuem

1) Oestr. Ztschr. 1865. S. 270

mit Ammoniak gefällt und etwas erwärmt werden. Auch bei Anwendung zu heissen oder kalkhaltigen Wassers zum Aussüssen des Niederschlages bleibt Kupfer in demselben zurück, indem unter Verflüchtigung von Ammoniak sich basisches Kupfersalz und Kupferoxydhydrat ausscheidet. Man muss deshalb zuletzt mit schwach ammoniakalischem Wasser aussüssen. Ist beim Auflösen ein Ueberschuss von Säure angewandt, so braucht man mehr Ammoniak zur Uebersättigung und das Kupfer geht vollständiger in Lösung. Nimmt man zu viel Ammoniak, so entsteht, wie bemerkt, grünlicher Farbenton und beim Erhitzen scheidet sich ein unter Entstehung einer lasurblauen Lösung Eisenoxydhydrat aus. Grünliche und schmutzige Farben entstehen auch bei Vorhandensein von Chrom, Nickel, Kobalt und Mangan, weshalb man in solchem Falle, sowie auch bei stark eisen- und thonerdehaltigen Proben besser das Kupfer aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt, aussüsst und wieder auflöst. Lockeres, filziges Filtrirpapier giebt auch leicht unreine Lösungen.

Man misst jetzt das Filtrat in der in $^1/_4$ Unzen eingetheilten Mensur, thut dasselbe in ein oblonges Probeglas von denselben Dimensionen, wie das für die Musterflüssigkeiten, und vergleicht nun die Intensität seiner Farbe mit der der verschiedenen Musterflüssigkeiten, indem man beide nebeneinander gebrachte Gläser am Halse fasst und sie mit der schmalen Seite, so dass man die dickste Flüssigkeitssäule erhält, gegen weisses Papier beobachtet. Stimmt die Farbenintensität der Probelösung mit einer der Musterlösungen überein, so kann man ohne Weiteres den Kupfergehalt in der angewandten Menge Probirgut aus dem Volumen der Probirgutflüssigkeit und dem Kupfergehalt der Musterflüssigkeit finden. Erhielt man z. B. von 1 Probircentner Substanz 3,5 Unzen ammoniakalische Lösung und war deren Intensität gleich der Musterflüssigkeit mit 3 Loth Kupfer in 4 Unzen, so ergiebt sich der Kupfergehalt in 1 Ctr. Probirgut nach der Proportion 4 Unz.: 3 Loth = 3,5 Unz.: x = 2,6 Loth = 0,26%.

War die Probeflüssigkeit intensiver, als die intensivste Musterflüssigkeit, so muss erstere in Mensuren von 8 und 16 Unzen Inhalt so weit verdünnt werden, bis ihre Intensität mit einer der Musterflüssigkeiten übereinstimmt, wo sich dann aus dem gemessenen Volum der ersteren und dem Gehalt der letzteren in vorhinniger Weise der Kupfergehalt der angewandten Probemenge durch Rechnung ergiebt.

Bei diesem Verdünnen kann die Lösung ihren Glanz etwas verlieren und in Folge einer geringen Zersetzung des ammoniakalischen Kupfersalzes durch Wasser grünlich werden. Ein paar Tropfen Ammoniak stellen dann die Farbe wieder her und machen sie etwas dunkler, bei zu viel Ammoniakzusatz wird die Lösung wieder grünlich und nicht dunkler. Durch Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmassregel erhält man zu geringe Gehalte. War die Probelösung so schwach gefärbt, dass sie der Intensität der schwächsten Musterflüssigkeit nicht gleich kommt, so muss man erstere entweder eindampfen oder besser eine neue Probe mit einer grösseren Menge Probirgut anstellen.

Um der Porzellanmensuren nicht zu bedürfen, kann man sich einen Glascylinder nach Unzen oder anderswie eintheilen.

Genauigkeit.

Nach dieser Probe lässt sich noch ein Kupfergehalt von 0,05% sicher ermitteln; bei den stärkeren Musterflüssigkeiten beträgt der Beobachtungsfehler bis 0,03%, bei den schwächeren kaum 0,025%. LE PLAY fand in 1 Grm. Kupferschlacken vom englischen Flammofenprozess $^1/_2$—1 Milligrm. Kupfer. Bei kupferreicheren Substanzen werden die Flüssigkeiten zu stark blau gefärbt und damit wachsen die Beobachtungsfehler bedeutend. Wollte man diesem Uebelstande durch starke Verdünnung abhelfen, so würde ein kleiner Fehler bei Beobachtung der Intensität sich sehr stark multipliciren und das Resultat ebenfalls sehr ungenau machen. Man bleibt deshalb bei der Kupferbestimmung nach dieser Probe im Ctr. Probirung unter 1 Pfd. (0,05 Grm). und wendet für höhere Kupfergehalte eine andere Probe an.

§. 104. Jacquelin-Hubert's Probe für kupferreichere und kupferärmere Substanzen.

Darstellung d. Normallösung.

Nach dieser von JACQUELIN angegebenen, von v. HUBERT weiter ausgebildeten und in seiner Schrift (S. 209) ausführlich beschriebenen Probe bereitet man die Normallösung unter den im vorigen §. angegebenen Vorsichtsmassregeln auf die Weise, dass man 0,5 Gramm chemisch reines Kupfer in verdünnter Salpetersäure löst, Ammoniak im Ueberschuss zusetzt, mit destillirtem Wasser bei 12° C. auf 1 Liter = 1000 C. C. verdünnt und die nöthigenfalls filtrirte Lösung in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt.

Bereitung der Probelösung.

Behuf Bereitung der Probeflüssigkeit bringt man bei Substanzen mit 1,5% Kupfergehalt und darüber 2 Gramm, bei ärmeren 5 Gramm in ammoniakalische Lösung und verdünnt diese bei einem Gehalt über 5% auf 200, bei 2—5% auf 150, unter

2 % auf 100, 90, 80, 60 oder 50 C. C. je nach der Intensität der Farbe. Bei sehr geringen Kupfermengen muss man die Lösung auf ein geringeres Volumen abdampfen.

Vergleichung der Flüssigkeiten.

Man ermittelt zunächst, ob die Probeflüssigkeit dunkler oder heller ist als die Musterflüssigkeit, in der Weise, dass man von beiden einen Theil in je eine Glasröhre von 9 Mm. lichter Weite, 12 Cm. Länge und gleicher Wandstärke thut und beide Röhren so vor ein Stück weisses Papier hält, dass sie fest an demselben anliegen, gleiche parallele Lage haben, unter einem Winkel von 45° geneigt sind und directes Licht, nicht Schatten, darauf fällt

1) Die Probeflüssigkeit ist dunkler als die Musterflüssigkeit. Mittelst einer Pipette bringt man 5 C. C. Musterflüssigkeit mit 0,0025 Gramm Kupfer in eine unten geschlossene Glasröhre von 7 Mm. lichter Weite und 12 Cm. Länge; dann nimmt man 5 C. C. Probelösung und verdünnt sie in einem Becherglase mit soviel Wasser, dass sie, in eine gleiche Röhre wie die Musterflüssigkeit gethan, genau deren Farbenintensität zeigt. Bei kupferreicheren Substanzen erzielt man bei dieser Vergleichung grössere Genauigkeit, wenn man die Probeflüssigkeit so weit verdünnt, dass ihre Intensität noch um ein Minimum dunkler ist, als diejenige der Normallösung, dann behutsam tropfenweise Wasser zusetzt, bis ihre Intensität so wenig als möglich lichter, als die der Normallösung wird und dann den Durchschnitt beider Volumina nimmt. Dann misst man das Volum der verdünnten Probeflüssigkeit nach C. C. in einer graduirten Röhre von 9 Mm. lichter Weite und 50 Cm. Länge. Von ihrem untern geschlossenen Ende bis zu einem Striche enthält die Röhre gerade 5 C. C. und von da nach aufwärts ist sie noch in 28 C. C. und deren Zehntel getheilt.

Hat man nun z. B. von 2 Gramm Probesubstanz 200 C. C. Probelösung erhalten und sind 5 C. C. davon auf 8,2 C. C. verdünnt, bis dieselben gleiche Intensität wie die Musterflüssigkeit zeigen, so erhält man den procentischen Kupfergehalt nach folgendem Ansatze:

x	100 Gramm
2	200 C. C. Probeflüssigkeit
5	8,2 C. C. verdünnte Probeflüssigkeit
5	0,0025 Gramm Kupfergehalt
x	= 8,2 % Kupfer.

2) **Die Probeflüssigkeit ist heller, als die Musterflüssigkeit.** Man verdünnt 5 C. C. der Musterflüssigkeit, bis ihre Intensität der der auf ein bestimmtes Volum gemessenen Probeflüssigkeit gleich ist, wobei man sich zur Vergleichung etwas weiterer Röhren von 9 Mm. lichtem Durchmesser bedient. Erfolgten z. B. von 2 Gramm Einwage 150 C. C. Probeflüssigkeit und mussten zur Erzielung gleicher Intensitäten 5 C. C. Musterflüssigkeit auf 8,4 C. C. verdünnt werden, so findet sich der procentale Kupfergehalt nach dem Ansatze

x	100 Gramm
2	150 C. C. Probelösung
8,4	5 C. C. Musterflüssigkeit
5	0,0025 Grm. Kupfer.
x	= 2,205 % Kupfer.

Man kann bei dieser, z. B. zu Agordo[1]) ausgeführten Probe nach v. HUBERT noch 0,1 % Kupfer scharf bestimmen und nach dessen neuesten Untersuchungen[2]) giebt dieselbe von der genauen Gewichtsanalyse kaum abweichende Resultate.

WAGMEISTER'S Erfahrungen.

Nach WAGMEISTER[3]) wiegt man zweckmässig für die ärmsten Geschicke 5, für $1\frac{1}{2}$—$2\frac{1}{2}$ procentige 3, für $2\frac{1}{2}$—25 proc. 2, für 25—45 proc. $1\frac{1}{2}$ und für Gehalte darüber 1 Gramm Probirgut ein und erhält je nach der Grösse der Einwage und je nachdem man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt hat oder nicht, Lösungen von 30—300 C. C. Volum. Intensiv gefärbte Lösungen, z. B. bei einer Einwage von 1 Grm. bei über 50 procentigen Erzen erhaltene, verdünnt man zweckmässig auf 500 C. C. und bringt dann bei der Vergleichung 5 C. C. auf die gleiche Intensität mit der Normallösung. Auch geringe Volumina zu concentrirter Lösungen von minder reichen Substanzen sind ebenso zu behandeln.

Die Normallösung für die reichsten und ärmsten Substanzen enthält zweckmässig 0,5 Grm. Kupfer auf 1 Liter Flüssigkeit; man kann sich jedoch zur Controle und für sehr arme Proben einer solchen mit nur 0,3 Grm. Kupfer im Liter bedienen.

Behuf Vergleichung der Probeflüssigkeit mit der Normallösung bedient man sich 6—7 Mm. weiter Röhren von dünnem

---

1) Ann. d. min. 1855. VIII, 488.
2) Schemnitzer und Leobener Jahrb. 1865. XIV, 187.
3) Oestr. Ztschr. 1865. S. 270.

Glase, wenn erstere dunkler gefärbt ist, als letztere. Ohne abdampfen zu müssen, lassen sich die lichtesten Lösungen mit Sicherheit in Röhren von 12—15 Mm. Weite und dünnem Glase bestimmen. Zweckmässig benutzt man zur Controle mehrere Röhrenpaare von engerem und weiterem Durchmesser, so wie von dünnerem und stärkerem Glase. Die runde Gestalt der Röhren stört bei richtiger Haltung derselben gegen das einfallende Licht wenig oder gar nicht, jedoch möchte das Vergleichen in oblongen Gläsern (S. 211) leichter und bequemer sein. Hinsichtlich der Vorsichtsmassregeln beim Verdünnen ist das früher (S. 212) Bemerkte zu beobachten.

Bei hinreichender Uebung erlangt man mittelst dieser Probe Resultate, welche den Kupfergehalt mit Sicherheit bis auf nachstehende geringe Differenzen ergeben:

Gehalt.	Differenz.
ärmste E. bis 1 %	0,01 %
1 —2 „	0,03 „
3 —5 „	0,04 „
5 —10 „	0,06 „
20—30 „	0,15 „
40—50 „	0,30 „
50 und darüber	0,3—0,5 „

Heine's Urtheil.

Heine[1]) zieht für ärmere Substanzen sein Verfahren dem v. Hubert'schen vor, weil man nach ersterem noch 0,03 %, nach letzterem nur bis 0,3 % Kupfer bestimmen kann; auch die oblonge Form der Gläser bietet Vortheile vor den Röhren dar, in welchen dünnere Schichten zu beobachten sind, leicht das Licht zerstreut und Schatten hervorgerufen wird.

Eggertz' Verfahren.

Eggertz[2]) wendet zur Bestimmung eines geringen Kupfergehaltes in Eisen, Stahl und Eisenerzen nachstehendes Verfahren an: 1 Gramm Eisen wird in 2 C. C. mit 10 C. C. Wasser verdünnter Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. gelöst, die Flüssigkeit auf 30 C. C. verdünnt und durch Schwefelwasserstoff oder in auf 50 C. C. verdünnter Lösung das Kupfer durch 2 C. C. gesättigter Lösung von unterschwefligsaurem Natron als Schwefelkupfer gefällt, dieses nach dem Auswaschen und Trocknen sammt Filter in einem Porzellantiegel geglüht,

1) Bgwfd. XVII, 405.
2) B. u. h. Ztg. 1862. S. 218.

der oxydische Rückstand in $^1/_2$ – 1 C. C. Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad fast zur Trockne gedampft, ein wenig Ammoniak zugesetzt, ein noch entstehender geringer Eisenniederschlag auf ein kleines Filter gebracht und dieses mit Wasser ausgewaschen, dem man $^1/_4$ Ammoniak zugesetzt hat. Ist das Filtrat blauer, als die Normallösung, so filtrirt man dasselbe gleich nebst dem Waschwasser in die Bürette; schwach blau gefärbtes Filtrat wird zur Trockne gedampft, der Rückstand in ein wenig Ammoniak gelöst und die Lösung in die Bürette gethan.

Von Eisenerzen löst man 1 Grm. in 10 C. C. Salzsäure und 5 C. C. Salpetersäure, dampft mit 3 C. C. Schwefelsäure zur Trockne, löst auf und verfährt weiter, wie eben angegeben.

Die Normallösung wird durch Auflösung von 0,1 Gramm Kupfer in 1 C. C. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 2 C. C. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. bereitet; dazu kommen 125 C.C. Ammoniak von 0,95 spec. Gew. und 372 C. C. Wasser von 15° C., so dass in 5 C. C. der Lösung 0,001 Grm. Kupfer enthalten sind. Auch macht man wohl zum Probiren von Kupfererzen Normallösungen mit 0,001 Grm. Kupfer in 10 und in 2 C. C. Diese Normallösung wird in eine zugeblasene Glasröhre eingeschlossen und die Probelösung in eine gleichweite und gleichwandige Bürette aus demselben Glase gethan. Zeigt sich nun, wenn man beide Röhren auf ein weisses Papier legt, die Probelösung dunkler, als die Normallösung, so verdünnt man sie mit ammoniakalischem Wasser (3 Thle. Wasser und 1 Thl. Ammoniak bei 15° C.) bis zu gleicher Farbenintensität und berechnet dann aus dem Volumen der Probeflüssigkeit und dem bekannten Kupfergehalt der Normalflüssigkeit die Kupfermenge in ersterer, wie vorhin angegeben. Kupferärmere Substanzen geben genauere Resultate, als kupferreichere, indem sich bei letzteren die Beobachtungsfehler mit dem Volum der Lösung multipliciren. Bei Eisen kommt selten ein Kupfergehalt über 0,6% in 1 Gramm vor und entspricht dieser 30 C. C. der mit der Normallösung gleich gefärbten Probeflüssigkeit.

III. Nickel.

Probirmethoden.

§. 105. Allgemeines. Zur Bestimmung des Nickels auf trocknem Wege hat PLATTNER[1]) ein Verfahren angegeben, welches bei sehr grosser Uebung des Probirers in kürzerer Zeit fast ebenso genaue Resultate, als die Gewichtsanalyse auf nassem Wege liefert. Die Regelung der Temperatur ist nicht ohne Schwierigkeit und es bedarf eines scharfen Blickes zur Erkennung der Endreactionen. Neuerdings aufgefundene massanalytische Proben sind noch difficiler Natur, geben aber bei einiger Geübtheit zufriedenstellende Resultate.

---

1. Kapitel.

Plattner's Probe auf trocknem Wege.

Umfang der Methode.

§. 106. Allgemeines. Dieses Verfahren gestattet die gleichzeitige Bestimmung eines Nickel-, Kobalt-, Blei-, Wismuth- und geringen Kupfergehaltes, wird aber, wenn letzterer eine gewisse Grenze übersteigt, ungenau und bedarf der Zuhülfenahme des nassen Weges.

Bedingte Modificationen.

Die bei dieser Probe sonst noch vorkommenden Modificationen hängen hauptsächlich davon ab, ob das Nickel an Schwefel oder Arsen gebunden ist oder als Legirung vorkommt, ferner ob Kobalt, Blei, Wismuth und erdige Bestandtheile vorhanden sind.

Wesen der Probirmethode.

Sind sämmtliche angeführte Substanzen anwesend, so entfernt man zunächst den Schwefel durch Röstung, erhitzt das Röstgut mit Arsen (Arseniciren), um Arsenmetalle zu bilden, schmilzt die arsenicirte Masse mit Reductions- und Solvirungsmitteln und Eisen, wobei die Erden verschlackt, Blei und Wismuth durch das Eisen abgeschieden und die Arsenmetalle zu einem Korn zusammengeschmolzen werden. Nachdem von letzterem Blei und Wismuth getrennt, scheidet man durch ein solvirendes und oxydirendes Schmelzen mit Borax Arseneisen ab, wobei sich auch Zink und Antimon verflüchtigen. Dann verflüchtigt man durch Glühen des zurückbleibenden Kornes in Kohlenstaub alles überschüssige Arsen (Desarseniciren), wonach bestimmte Verbindungen von $(Co,Ni)^4$ As oder $(Co,Ni)^4$ As und

1) PLATTNER, Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst. Freiberg 1849.

Cu^6 As zurückbleiben, welche in der später anzuführenden Weise durch oxydirende und solvirende Schmelzungen nach einander getrennt werden und zwar zuerst durch Borax Co^4 As, hierauf unter Zusatz einer gewogenen Goldmenge Ni^4 As, wo dann zuletzt eine Legirung von Kupfer und Gold erfolgt. Von der Berechnung der Metallgehalte aus der zurückbleibenden Menge dieser Verbindungen wird später die Rede sein.

Ein geringer Antimongehalt verflüchtigt sich beim reducirend-solvirenden Schmelzen und beim Desarseniciren oder geht ins Blei oder Wismuth; ein grösserer Gehalt daran muss durch sorgfältiges Abrösten mit Kohle oder auf nassem Wege möglichst entfernt werden (z. B. bei Antimonnickel), indem man die Substanz durch Salpetersäure zersetzt, das abgeschiedene Antimonoxyd abfiltrirt, aus der Lösung die Oxyde des Nickels und Kobaltoxydes durch Aetzkali ausfällt, etwas auswäscht, trocknet, glüht und arsenicirt.

Ein Silbergehalt bleibt bei blei- und wismuthfreien Substanzen zuletzt im Ni^4 As oder Au Cu zurück und kann darin durch Ansieden bestimmt werden; bei einem Blei- und Wismuthgehalt wird das Silber durch das zugesetzte Eisen neben diesen Metallen abgeschieden, sammelt sich in denselben an und lässt sich durch deren Abtreiben finden.

§. 107. Probe für kupferfreie Substanzen. Bei Ausführung dieser Probe kommen nachstehende Operationen vor: *Manipulationen.*

1) Einwägen. Man wiegt soviel Probirgut ab, dass das Arsenmetallkorn nach Abscheidung des Eisens 10—15 Pfd. schwer bleibt, weil grössere Könige bei ihrer Strengflüssigkeit zum Einschmelzen längere Zeit erfordern und dadurch die nachfolgenden chemischen Reactionen alterirt werden. Eine Vorprobe ist deshalb bei Substanzen mit ganz unbekanntem Gehalte anzustellen. *Einwägen.*

Man wiegt von Nickellegirungen etwa 10, von Oxyden und reichen Erzen 20, von mittelreichen 30—50 und von armen 100 Pfd. ab. Da Arsenkobalt (Co^4 As) strengflüssiger, als Ni^4 As ist, so muss bei kobaltreicheren Geschicken die Entstehung von höchstens 10 Pfd. schweren Arsenmetallkönigen angestrebt werden; auch setzt man dann wohl, um den König leichtschmelziger zu machen, demnächst beim reducirenden und solvirenden Schmelzen Arseneisen (Eisenfeile und Arsen) oder 3—4 % Gold oder Ni^4 As (Körner von früheren Proben) zu, deren Metallgehalt demnächst wieder in Abrechnung gebracht wird.

Je reicher das Probirgut an Kobalt, um so schwieriger verläuft der ganze Prozess wegen der Strengflüssigkeit des Co^4As.

Rösten.

2) Rösten schwefelhaltiger Substanzen. Damit richtig arsenicirte Kobalt- und Nickelkönige entstehen und diese (bei einem Schwefelgehalt) beim solvirenden Schmelzen (Verschlacken) nicht sprühen, müssen alle schwefelhaltigen Substanzen (auch antimonreichere) vollständig abgeröstet werden und zwar unterwirft man

Directes Rösten.

a) Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze, welche durch Kohlenstaub zerlegt werden, einer directen Röstung in gewöhnlicher Weise (S. 28), indem man bei viel Schwefel das Röstgut einige Mal aufreibt und unter Zusatz von Holzkohlenpulver (nicht Graphit) glüht. Bei Anwesenheit von Blei und Wismuth wird zur Zerlegung der damit gebildeten schwefelsauren Salze zuletzt 60—80% kohlensaures Ammoniak eingemengt und bei bedecktem Röstscherben (S. 29) etwa 10 Min. geglüht, bis sich kein Ammoniak mehr verflüchtigt.

Unter Anderen bedürfen nachstehende hauptsächlichste Erze und Producte einer solchen Röstung:

Haarkies, $\acute{N}i$ mit 64,4 Ni; Eisennickelkies Ni + 2 $\acute{F}e$ mit 21,8 Ni und meist etwas Kupferkies; Nickelwismuthglanz $\acute{N}i$ ($\dddot{N}i$, $\dddot{B}i$), mit 22—40 Ni, 10,4—14,1 Bi, 0,28—11,73 Co, 1,7—11,6 Cu; Antimonnickelglanz $\ddot{N}i$ + Ni Sb mit 27,6 Ni und geringen Mengen von Co und Fe; Arsennickelglanz $\ddot{N}i$ + Ni As mit 30—35,2 Ni, zuweilen Co und Fe enthaltend; Antimonnickel Ni^3 Sb mit 32,5 Ni, zuweilen mit geringen Mengen Fe, As und eingemengtem Bleiglanz; Kobaltnickelkies ($\acute{N}i$, $\acute{C}o$, $\acute{F}e$) ($\dddot{N}i$, $\dddot{C}o$, $\dddot{F}e$) mit 29,5—42,6 Ni und 11—25,6 Co; nickelhaltiger Schwefel-, Magnet- und Arsenkies; nickelhaltige Kobalt- und Wismutherze; Nickelspeise, hauptsächlich $(Ni, Co, Fe)^4$ As oder R^3 As zuweilen mit geringen Mengen von geschwefeltem Fe, Pb, Cu, Sb; Kobaltspeise aus Blaufarbenwerken, $(Ni, Co)^3$ As, seltener $(Ni, Co)^4$ As mit eingemengtem Wismuth, zuweilen mit Fe^n As und $\acute{A}g$, seltener $\acute{C}u$; Bleispeise, hauptsächlich $(Fe, Ni, Co)^4$ As mit mehr oder weniger Schwefelmetallen von Cu, Pb, Fe, Ag, Zn, Sb; Raffinatspeise von der annähernden Zusammensetzung $(Ni, Co)^4$ As; nickelhaltige Blei-, Kupfer- und Rohsteine etc.; ferner im Grossen geröstete

Nickel- und nickelhaltige Kobalterze, Leche und Speisen.

Schmelzen auf Rohstein und Rösten desselben.

b) Schwefelsaure Salze (Gyps, Schwerspath) oder Schwefelkalien enthaltende Substanzen (z. B. nickelhaltiges Gekrätz der Argentanfabriken), welche durch Röstung mit Kohlenstaubzusatz nicht zersetzt werden, schmilzt man zunächst auf Rohstein (§. 199), indem man 1 Ctr. Probirgut in eine Bleitute schüttet, darauf 2—3 Ctr. Borax, 1—2 Ctr. metallfreies Glas und 10 Pfd. Kolophonium thut, eine Salzdecke mit ein Stückchen Kohle giebt und die mit Deckel versehene Tute im Muffel- oder Windofen so lange (etwa ³/₄—1 Stunde) schmilzt, bis Alles in völligen Fluss gerathen ist.

Dabei werden Erdarten und fremde Metalloxyde verschlackt, die Schwefelmetalle zu einem spröden Lechkönig zusammengeschmolzen und die schwefelsauren Salze (Gyps, Schwerspath etc.) zu Schwefelmetallen reducirt, welche in den Lech eingehen. In sofern Schwefel genug vorhanden, befindet sich alles Nickel in dem Lech; ist aber die Schwerspath und Gyps enthaltende Probesubstanz frei von Schwefel- und Arsenmetallen, so wird leicht Nickel verschlackt, weshalb man in solchem Falle das Probirgut mit 10—30 Pfd. metallischem Arsen zusammenreibt, obiger Beschickung hinzumengt und das Ganze bei einer Kochsalzdecke auf eine schwefelhaltige Speise verschmilzt. Letztere oder der reinere Lech werden dann todtgeröstet, nachdem man im gepulverten Zustande zuvor das durch Einwirkung des Schwefels auf den Borax erzeugte Schwefelnatrium mit heissem Wasser auf einem Filter ausgelaugt hat, weil sich dieses beim directen Rösten in durch Kohlenstaub schwieriger zersetzbares schwefelsaures Natron verwandeln würde.

Das Röstgut kann die Oxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Antimon, Blei und Wismuth, so wie basisch arsensaures Nickel- und Kobaltoxydul ($\dot{R}^{9}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s$) nebst erdigen Bestandtheilen enthalten.

Arseniciren.

3) Arseniciren. Diese Operation bezweckt die Umwandlung der im Probirgut enthaltenen Metalle, namentlich des Nickels, Kobalts und Eisens in Arsenmetalle, um dieselben als solche demnächst durch ein reducirendes und solvirendes Schmelzen von den übrigen Bestandtheilen trennen zu können. Das Arseniciren geschieht bei schwefelfreiem Probirgut ohne vorherige Röstung desselben und ist gar nicht erforderlich, wenn dasselbe

Substanzen mit hinreichendem Arsengehalt.

eine solche Menge Arsen enthält, dass sich Viertel-Arsennickel, $Ni^4 As$, und Viertel-Arsenkobalt, $Co^4 As$, bilden können (z. B. Rothnickelkies $Ni^2 As$ mit 43,5 Ni meist mit geringen Mengen von Co, Fe, Pb, auch wohl Cu, Bi und S; Weissnickelkies Ni As mit 27,8 Ni meist mit etwas Co und Fe, seltener Bi; nickelhaltiger Speiskobalt als $R^4 As^3$, R As und $R^3 As^4$ mit 3,3—23 Co, bis 25,9 Ni und 0,8—18,4 Fe; Nickelblüthe $\dot{N}i^3 \ddot{\bar{A}}s + 8 \dot{H}$ mit 29,5 Ni; schwefelfreie Nickel- und Kobaltspeisen etc). Obgleich auch Kobaltblüthe $\dot{C}o^3 \ddot{\bar{A}}s + 8 \dot{H}$ mit 29,5 Co und Kobaltbeschlag, ein Gemenge von Kobaltblüthe und arseniger Säure, namentlich erstere zuweilen mit einem geringen Nickelgehalt, eine hinreichende Menge Arsen besitzen, so geben sie demnächst beim reducirenden Schmelzen ein zu strengflüssiges Arsenkobalt und erfordern einen leichtflüssiger machenden Zuschlag von 15—20% Eisenfeile und ebensoviel Arsen.

Arsenfreie od. zu arsenarme Substanzen.

Des Arsenicirens bedürfen

a) Substanzen, welche gar kein Arsen enthalten, als Legirungen (Argentan, nickelhaltiges Schwarz- und Gaarkupfer, Würfelnickel); Mineralien, deren Nickel- und Kobaltgehalt an Kohlen- und Kieselsäure gebunden ist (Nickelsmaragd ($\dot{N}i \ddot{C} + 4 \dot{H}$) + 2 $\dot{N}i \dot{H}$ mit 46,2 Ni; Smalte, Schlacken); im Wesentlichen Nickel- und Kobaltoxyde geröstete Erze und Producte, auf nassem Wege S 219 erhaltene Gemenge von Nickel-, Kobalt und Eisenoxyd) u. a.

b) Substanzen, welche eine nicht hinreichende Menge Arsen enthalten, um $Ni^4 As$ und $Co^4 As$ zu bilden, als: im Grossen geröstete schwefelfreie Nickel- und Kobalterze oder Speisen.

Verfahren beim Arseniciren.

Spröde Substanzen, welche sich pulvern lassen, reibt man mit dem 1—1½ fachen metallischem Arsen (Fliegenstein) vorsichtig zusammen, thut das Gemenge in eine zu bedeckende Bleitute, setzt dieselbe hinten in die Muffel, legt zur Abhaltung der Luft Holzkohlen davor und versetzt die Tute bei geschlossener Muffelmündung so lange (6—10 Min.) in Gelbrothglühhitze, bis bei von Zeit zu Zeit abgenommenem Deckel Arsenflamme und Arsendämpfe sich nicht mehr zeigen. Dann nimmt man die Tute heraus und lässt sie bedeckt erkalten. Raucht die Tute beim Herausnehmen noch, so muss sie wieder eingesetzt werden. Da sich kobaltoxydreichere Erze etc. schwieriger arseni-

ciren, so muss dieser Prozess dabei nochmals wiederholt werden, was sich auch bei auf nassem Wege gefälltem Nickel- und Kobaltoxyd empfiehlt.

Kobaltreichen und an Eisen und Nickel armen Substanzen, welche ein zu strengflüssiges Arsenkobalt geben würden (z. B. Kobaltblüthe, Kobaltbeschlag, mit Kohle gerösteter Kobaltvitriol, im Grossen geröstetes Kobalterz, Smalte, manche Schlacken), fügt man beim Arseniciren 10—20 % Eisenfeile zu, wo dann das Arsenkobalt durch Arseneisen leichtschmelziger gemacht wird.

Geschmeidige Substanzen, z. B. Legirungen (Argentan, Würfelnickel, nickelhaltiges Schwarz- und Gaarkupfer) sucht man in möglichst dünne Blättchen zu verwandeln, arsenicirt 10 Pfd. davon mit 20 Pfd. Arsen, zerkleinert die geglühte Masse und glüht dieselbe nochmals mit 10 Pfd. Arsen.

Theorie.

Beim Arseniciren wirkt das Arsen reducirend auf die Metalloxyde und etwa vorhandene basisch arsensaure Metalloxyde unter Bildung von arseniger Säure und Arsensuboxyd und giebt mit denjenigen reducirten Metallen Arsenverbindungen, welche geneigt sind, sich damit zu verbinden, z. B. $Ni^2 As$, $Co^2 As$, $Cu^4 As$, etc. Bi und Pb verbinden sich mit As in unbestimmten Verhältnissen; $\dddot{\overline{Fe}}$ geht theils in $Fe^2 As$, theils in $Fe\,\dddot{\overline{Fe}}$ über, $\dot{Pb}\,\dddot{S}$ in $\acute{Pb}$; $\dot{Zn}$ bleibt unverändert und wird erst demnächst beim reducirenden Schmelzen reducirt und dann beim Verschlacken des Arseneisens und beim Desarseniciren verflüchtigt. Die Sauerstoffverbindungen des Antimons bilden Arsenantimon von unbestimmter Zusammensetzung, welches ebenfalls demnächst bei der Eisenverschlackung und beim Desarseniciren verflüchtigt wird.

Ueberwiegt der Nickelgehalt den Kobaltgehalt, so schmelzen beim Arseniciren die Arsenmetalle leicht zur Kugel zusammen, während die Masse bei vorwaltendem Kobaltgehalt oder Anwesenheit strengflüssiger Erden nur gesintert oder pulverförmig erscheint. Auch kann Mangel an Arsen Strengflüssigkeit herbeiführen.

Reduc. solv. Schmelzen.

4) Reducirendes und solvirendes Schmelzen auf einen König. Dieser Operation unterwirft man entweder die ursprüngliche Probesubstanz, wenn sie frei von Schwefel und hinreichend hoch arsenicirt ist (S. 221), oder vorher geröstete und arsenicirte Substanzen, um die erdigen Bestandtheile zu ver-

schlacken und die Arsenmetalle zu einer Kugel zusammen zu schmelzen. Giebt die zum Arseniciren verwandte Bleitute noch einen hellen Klang und ist somit ohne Risse, — widrigenfalls muss man eine neue Tute nehmen —, so fügt man zu der darin befindlichen arsenicirten Masse die Beschickung. Letztere erhält eine abweichende Zusammensetzung, je nachdem im Probirgut Blei oder Wismuth oder beide vorhanden sind und ein Eisengehalt fehlt oder nicht.

Abwesenheit von Pb u. Bi.

a) Bei blei- und wismuthfreiem Probirgut thut man zur arsenicirten Masse in der Tute 2—2½ Ctr. schwarzen Fluss oder Potasche und Mehl (S. 113), darauf 1 Probirlöffelchen voll Borax und 2 Löffelchen voll Glas, giebt eine Kochsalzdecke etwa von 3 Ctr., legt auf diese ein Stückchen Kohle, erhitzt die Tute in der Muffel anfangs langsam und versetzt sie nach dem Abflammen während 15—25 Min. in Gelbrothglühhitze (Kupferschmelztemperatur), indem man bei geschlossener Muffelmündung Holzkohlen vor die Tuten legt. Bei einer gut gerathenen Probe findet sich dann beim vorsichtigen Aufschlagen der erkalteten Tute unter einer gut geflossenen grünen oder schwarzen, nicht blauen glasigen Schlacke ein spröder wohlgeflossener Regulus von Arsenmetallen. Da derselbe einen hinreichenden Eisengehalt besitzen muss, um bei der nachfolgenden Operation eine zu frühe Verschlackung von Kobalt zu verhindern, so fügt man bei eisenarmen Substanzen zur Beschickung 1—2 und bei eisenfreien 3—4 Pfd. Eisenfeile. Eine nach dem Rösten roth aussehende Probe enthält genug Eisen.

Ein Eisenzusatz von 10—15% ist, wenn er nicht schon beim Arseniciren gegeben worden, auch bei sehr kobaltreichen und nickelarmen Substanzen nöthig, welche ein sehr strengflüssiges Arsenkobalt liefern würden (S. 222). Bei sehr kobalt- und nickelarmen Körpern fügt man zur vollständigen Ansammlung der Arsenmetalle in einem wohlgeflossenen Regulus zur Beschickung ein Gemenge von 10—15% Eisenfeile mit ebenso viel gediegen Arsen.

Anwesenheit von Pb u. Bi.

b) Blei und Wismuth enthaltende Substanzen werden wie vorhin beschickt, nur legt man auf die arsenicirte Masse noch ein Stückchen Eisendraht zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung dieser Metalle. Bei einem Gehalt an letzteren von 10—15% genügen 5—10 Pfd. Eisen, bei bleireicheren Substanzen, z. B. nickelhaltigen Kupferverblaseschlacken, steigt man bis zu 25 Pfd. Eisen. Ein Ueberschuss davon ist zu

vermeiden, weil dadurch dem Arsenkobalt und Arsennickel zu viel Arsen entzogen wird und die Wiederabscheidung des Eisens durch Verschlackung demnächst sehr lange dauert. Blei und Wismuth haften nach dem Schmelzen unten oder an der Seite des Speisekornes. Ist nur Blei vorhanden, so wiegt man Speise und Blei zusammen, schneidet dann letzteres ab, wiegt wieder und findet aus der Differenz den Bleigehalt so genau, wie durch irgend welches andere dokimastische Verfahren. Bei alleiniger Anwesenheit von Wismuth fügt man zur Beschickung behuf Erzielung eines hinreichend geschmeidigen Kornes 10—12 Pfd. Kornblei, bestimmt in eben angegebener Weise das Gewicht von Blei und Wismuth zusammen, zieht davon das des zugesetzten Bleies ab und nimmt dabei in Rücksicht, dass etwa 4 % des Bleizusatzes im Speisekönig als Arsenblei zurückbleiben. Ohne Bleizusatz lässt sich das Wismuth dadurch hinreichend vom Speisekorn trennen, dass man dasselbe in der Pincette mit der Spiritusflamme erhitzt und, wie beim Abschlagen der Löthrohrperlen vom Platindraht, mit der Faust aufschlägt, wobei das flüssig gewordene Wismuth wegfliegt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blei und Wismuth schneidet man die beide enthaltende Legirung von der Speise ab und trennt sie auf nassem Wege, indem man dieselbe in Salpetersäure löst, mit Schwefelsäure fast zur Trockne dampft, etwas Wasser hinzufügt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und entweder als solches wiegt oder auf metallisches Blei verschmilzt (S. 168). Aus dem Filtrat wird das Wismuth durch kohlensaures Ammoniak gefällt und der abfiltrirte und getrocknete Niederschlag mit 1 Probircentner schwarzem Fluss bei einer Kochsalzdecke in einer Bleitute unter der Muffel etwa während einer Viertelstunde auf Wismuth verschmolzen. Bei einem geringen Gehalt des Probirgutes an Blei oder Wismuth lässt man wohl den Eisenzusatz ganz weg, weil diese Metalle dann demnächst bei der Verschlackung des Arseneisens und beim Desarseniciren entfernt werden.

Ein Gehalt an Silber und Antimon im Probirgut sammelt sich grossentheils im Blei an und es bedarf bei einem bedeutenden Antimongehalte eines besonderen Bleizuschlages zur Entfernung desselben. Ein Zinkgehalt wird bei dem Schmelzen zum Theil verflüchtigt, zum Theil verschlackt und nur zum geringen Theil geht er in die Speise.

Verschlacken d. Arseneisens.

5) Verschlackung des Arseneisens mittelst Borax auf dem Gaarscherben. Zur Entfernung des Arseneisens aus dem Speisekorn setzt man dieses mittelst einer Backenzange (Taf. VII. Fig. 129) auf einen 25—30 Pfd. Boraxglas enthaltenden, mitten in der Muffel stehenden und von glühenden Holzkohlen an 3 Seiten umgebenen weissglühenden Gaarscherben (Taf. VI. Fig. 80); auch bringt man wohl den König mit dem Boraxglas in ein Skarnitzel gewickelt zusammen auf den Scherben. Bei geschlossener Muffelmündung wird möglichst rasch eingeschmolzen, der Scherben, sobald der König ins Treiben gekommen, der Muffelmündung etwas näher gezogen und diese behuf Luftzutritts theilweise offen gelassen. Es oxydirt sich bei richtig geleiteter Temperatur zunächst nur Arseneisen, welches als basisch arsensaures Eisenoxydul — unter Entweichen eines Theils des an Eisen und die übrigen Metalle gebundenen Arsens — sich im Boraxglas auflöst und demselben, was nach dem Ablöschen der Schlacke wahrzunehmen, eine dunkelgrüne oder schwarze Farbe ertheilt. So lange noch Eisen vorhanden, zeigt sich bei richtiger Temperatur auf dem flüssigen Korn eine Kruste oder Schuppen von basisch arsensaurem Eisenoxydul, welche durch die rotirende Bewegung des Metalles dem Boraxglase zugeführt werden (das Schuppen). Erst nachdem alles Eisen abgeschieden, wird der König blank; es zeigen sich bei fast völlig verschlacktem Eisengehalt am untern Rande blanke Stellen, während es oben noch schuppt, dann wird der König ganz blank. Wendet man eine zu hohe Temperatur an, so bleibt der König selbst bei einem grösseren Eisengehalt blank und bei zu niedriger Temperatur kann das Arbeiten ganz aufhören, der König überzieht sich mit einer dicken Kruste, welche schon Kobalt enthalten kann, ohne dass sich ein Zucken wahrnehmen lässt.

Sobald der König blank geworden, nimmt man den Scherben heraus, wobei das Korn Arsendämpfe ausstösst, hält ihn erst auf kaltes Wasser und zieht ihn, sobald der König erstarrt ist, mehrere Male rasch durchs Wasser bis zur vollständigen Abkühlung. Um sicher zu sein, dass alles Eisen entfernt ist, schmilzt man den entschlackten König wohl nochmals rasch mit Borax ein und nimmt ihn sofort nach dem Antreiben heraus, wo dann die Schlacke von beginnender Kobaltverschlackung einen Stich ins Bläuliche zeigen muss. Sobald nämlich die letzten Antheile Eisen weggehen, verschlackt sich auch bereits

eine geringe Menge Kobalt und es entsteht dadurch ein kleiner Verlust daran. Das Eisen muss aber vollständig entfernt werden, weil sich sonst bei der nachfolgenden Operation das überschüssige Arsen nicht vollständig verflüchtigen lässt. War die Speise eisenarm oder eisenfrei, so wird der König nach dem Einschmelzen gleich blank und es verschlackt sich Kobalt unter Entstehung einer dunkelblauen Schlacke. Es musste in solchem Falle, wie bereits (S. 224) bemerkt, Eisenfeile beim reducirenden und solvirenden Schmelzen hinzugefügt werden. Bei viel Eisen lässt sich dasselbe durch einmaliges Schmelzen nicht abscheiden; hat sich der Borax mit Eisen gesättigt, so wird er zähflüssiger (nicht zu verwechseln mit ähnlichen Erscheinungen in Folge zu sehr gesunkener Temperatur) und das Treiben verliert an Lebhaftigkeit. Man muss dann den Scherben herausnehmen, ablöschen und das noch mit schwarzer Oxydhaut überzogene Korn so oft mit frischem Borax aufsetzen, bis der König blank geworden. Eine übersättigte Boraxschlacke zeigt oberflächlich kupferrothe Schüppchen von basisch arsensaurem Eisenoxyd.

Waren beim reducirenden und solvirenden Schmelzen die Arsenmetalle nicht geschmolzen, so kann man bei Abwesenheit von Eisen und bei gleichem Verhältniss von Nickel und Kobalt die Verschlackung des Kobalts, wenn nur Nickel bestimmt werden soll, vornehmen, weil das leichtflüssigere Arsennickel früher schmilzt, als alles Kobalt verschlackt ist; dagegen lässt sich Eisen aus einer ungeschmolzenen Probe nicht abscheiden. Sprüht der König beim Aufsetzen auf den Scherben, so deutet dies auf einen Schwefelgehalt im noch nicht völlig abgerösteten Erz oder im angewandten Fliegenstein. Der im Vorstehenden beschriebenen Operation kann man auch ohne Weiteres hinlänglich arsenreiche Arsenmetalle unterwerfen, welche schwefelfrei sind und nicht zu viel Gangarten enthalten (S. 221), indem man sie mit Borax und etwas Eisen in einem Skarnitzel auf den Gaarscherben setzt.

6) Desarseniciren. Das von Eisen befreite Speisekorn besteht aus Arsenkobalt und Arsennickel mit einem Ueberschuss von Arsen, nach dessen Entfernung constante Verbindungen von $Co^4 As$ und $Ni^4 As$ entstehen. Man erreicht dies dadurch, dass man das Speisekorn in einem bedeckten kleinen Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93) zwischen trocknem Holzkohlenpulver etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde in der gelbrothglühenden Muffel erhitzt, dann den erkalteten König wiegt und diese Glühung so oft wiederholt,

Zweck.

Verfahren.

bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmende Resultate geben. Man kann auch die Könige mit Kohlenpulver in Thontiegelchen thun, wie solche bei quantitativen Bleiproben vor dem Löthrohr angewandt werden, mehrere solcher Tiegelchen in einem grössern Tiegel auf eine Unterlage von Kokspulver setzen und dann den bedeckten Tiegel glühen. Die nach dem fast völligen Erkalten des Tiegels mit einer Pincette aus dem Kohlenpulver herausgeholten Könige werden im Wasser abgelöscht.

Verfahren. 7) Verschlacken des Viertel-Arsenkobalts, $Co^4 As$. Der genau gewogene, aus den constanten Verbindungen $Co^4 As$ und $Ni^4 As$ bestehende König wird mit etwa 25 Pfd. Borax wie vorhin bei der Eisenverschlackung auf dem Gaarscherben behandelt, wo dann bei Luftzutritt und richtiger Temperatur zunächst $Co^4 As$ in arsenige Säure und basisch arsensaures Kobaltoxydul übergeht, welches letztere sich im Borax bei blankbleibendem König mit blauer Farbe auflöst. Die Temperatur muss höher gehalten werden, als bei der Verschlackung des Arseneisens. Die Operation ist beendigt, sobald sich auf dem sonst blanken König apfelgrüne Schüppchen von basisch arsensaurem Nickeloxydul zeigen und die erkaltete Schlacke von dem Blau des Kobalts und dem Braun des Nickels einen Stich ins Violette erhält. Bei zunehmender Nickelverschlackung werden die Schuppen grösser und unter dem Korn zeigt sich nach dem Erkalten eine starke grüne Färbung. Schon bei einem deutlich grünen Anfluge ist die Nickelverschlackung nur unbedeutend. Bei zu niedriger Temperatur erhält das Korn einen schwarzen Ueberzug und die Verschlackung wird verzögert, bei zu hoher Temperatur bleibt auch bei eingetretener Nickelverschlackung das Korn vollständig blank. Die Verschlackung des Kobaltes geht viel langsamer, als die des Eisens, und bei einem grösseren Kobaltgehalt muss der König wiederholt mit frischem Borax behandelt werden, sobald eine Sättigung eingetreten ist. Bei nur wenig Kobalt entsteht auf der kurze Zeit blank gewordenen Oberfläche sofort das grüne Häutchen bei einer bräunlichen Färbung der Schlacke. So lange noch Kobalt vorhanden, zeigt das abgelöschte Korn eine schwarze Oxydhaut und wird erst mit dem Verschwinden des Kobaltes auch unter der Abkühlung blank. Bei einiger Vorsicht ist der durch Verschlackung des Nickels entstehende Verlust nur gering.

Das kobaltfreie Korn enthält nur noch $Ni^4 As$, aus dessen Menge sich direct der Nickelgehalt berechnen lässt, da dasselbe

60,7 % Nickel enthält. Zieht man das Gewicht des Ni^4As von dem bekannten Gewichte des $Co^4As + Ni^4As$ ab, so erhält man das Co^4As, welches 61,5 % Kobalt enthält.

§. 108. Probe für kupferhaltige Substanzen. Man nimmt mit dem Probirgut die Operationen 1—7 §. 107 vor und erhält dann eine Speise, welche aus Ni^4As und Cu^6As besteht. Unterwirft man diese einem Verschlacken mit Borax, so wird zwar zunächst auch nur Ni^4As in basisch arsensaures Nickeloxydul umgewandelt und dieses vom Borax mit brauner Farbe aufgelöst, aber es bleibt das Cu^6As nur so lange eine constante Verbindung, als dasselbe wenigstens mit einer eben so grossen Menge von Arsennickel noch in Verbindung ist. Wird letzteres weiter verschlackt, so entlässt das Cu^6As einen Theil seines Arsens und die zurückbleibende Arsenkupferverbindung ist von variabler Zusammensetzung. Je nachdem der Kupfergehalt den Nickelgehalt übersteigt oder nicht, wendet man folgendes Verfahren an:

Verfahren.

Kupferärmere Substanzen.

1) Proben mit den Nickelgehalt nicht übersteigendem Kupfergehalt. Man schmilzt auf einem Gaarscherben statt Borax kräftiger solvirend wirkendes Phosphorsalz ein und setzt, sobald ruhiger Fluss eingetreten, auf den weissglühenden, wie vorhin angegeben mit Kohlen umstellten Scherben das aus $Ni^4As + Cu^6As$ bestehende Korn nebst der 6—8fachen Menge Gold, beide in ein Skarnitzel gewickelt. Da, wie früher bemerkt (S. 219), die Grösse des Regulus nicht über eine gewisse Grenze gehen darf und durch den Goldzusatz dessen Gewicht beträchtlich vermehrt wird, so muss beim Abwägen des Probirgutes hierauf Rücksicht genommen und bei grösserem Kupfergehalt mit der Einwage wohl bis auf 6—5 Pfd. herabgegangen werden.

Man schmilzt bei geschlossener Muffelmündung möglichst rasch ein, öffnet letztere dann theilweise und lässt sich das Ni^4As als basisch arsensaures Nickeloxydul mit gelber Farbe im Phosphorsalz verschlacken, während welcher Zeit die Oberfläche des Königs von grünen Schüppchen oder Häutchen des basisch arsensauren Nickeloxyduls trübe erscheint. Namentlich in der letzten Periode der langsamer als bei Kobalt gehenden Verschlackung des Nickels entweicht das ans Kupfer gebundene Arsen. Das Nickel ist abgeschieden und eine Legirung von Kupfer und Gold gebildet, wenn der plattwerdende König blank erscheint, die sowohl dem schmelzenden Golde, als dem schmelzenden Kupfer eigenthümliche meergrüne Farbe angenommen

hat und das Bestreben zeigt, in der Schlacke unterzusinken, ferner, wenn das Rauchen aufgehört hat und kurz vorher wohl erschienene Arsenikflämmchen verschwunden sind. Die Farbe der Schlacke ist gelb bis braun und das Korn muss sich, ohne Risse zu bekommen, auf dem Ambos demnächst ausplatten lassen. Man nimmt alsdann die Probe aus dem Ofen, löscht sie vorsichtig ab, wiegt die Kupfergoldlegirung, zieht von ihrem Gewicht die zugesetzte Goldmenge ab, findet somit direct den Kupfergehalt, berechnet diesen auf $Cu^6 As$ ($Cu^6 As$ enthält 71,7 % Cu und 100 Cu geben 139,3 $Cu^6 As$), zieht die gefundene Zahl von dem Gewichte des ursprünglich angewandten Speisekönigs ($Ni^4 As$ und $Cu^6 As$) ab und erfährt dadurch den Gehalt an $Ni^4 As$, aus welchem dann die darin enthaltene Nickelmenge berechnet wird. Bei einem grösseren Nickelgehalt muss man mehrmals frisches Phosphorsalz nehmen. Zeigt dasselbe noch eben eine gelbe Farbe, deutet also noch auf einen geringen Nickelgehalt im König, so lässt man zuletzt nochmals rasch statt mit dem kräftiger lösenden und leichter eine Kupferverschlackung herbeiführenden Phosphorsalz mit Borax antreiben und nimmt dann die Probe heraus. Phosphorsalz schmilzt zäher als Borax und erfordert, wenn es darin gehörig treiben soll, eine höhere Temperatur. Bei nicht hinreichendem Goldzusatz ist das Kupfer weniger vor Verschlackung geschützt und statt, dass der König nach Abscheidung des $Ni^4 As$ blank wird, überzieht er sich mit einem rothen Häutchen von Kupferoxydul. Aber auch bei grösserem Goldzusatz kann die Kupferverschlackung schon in der letzten Periode der Nickelabscheidung nicht vermieden werden, wenn der Kupfergehalt im Vergleich zum Nickelgehalt eine gewisse Grenze übersteigt, z. B. wenn beide nahezu gleich sind oder ersterer überwiegt. Ein Zusatz von Silber statt Gold empfiehlt sich nicht; das Arsensilber ist flüchtig, schützt das Kupfer weniger vor Verschlackung und kann sich selbst verschlacken. Das Phosphorsalz nimmt dann nach Entfernung des Nickels statt der braunen Farbe eine grüne von Kupferoxyd an und in diese mischt sich Emailweiss von verschlacktem Silber.

Winkler [1]) hat neuerdings durch Versuche nachgewiesen, dass bei einem Zusatz von Gold, Silber, Platin und Silicium beim Treiben der Arsenmetalle mit Phosphorsalz eine Kupferverschlackung niemals vermieden werden kann, weshalb zur genauen Bestimmung des Nickelgehaltes vorher das Kupfer nach einer der folgenden Methoden auf nassem Wege abgeschieden werden muss.

1) B. u. h. Ztg. 1863. S. 345.

2) Proben mit den Nickelgehalt übersteigendem Kupfergehalt (z. B. nickelhaltiges Schwarz- und Gaarkupfer, Kupferstein, Kupferspeise, dergleichen Schlacken, Neusilber etc.). Aus eben angeführten Gründen scheidet man das Kupfer vor der Bestimmung des Nickels auf nassem Wege ab. Man fällt das Kupfer in der von WINKLER angegebenen Weise mittelst Eisenpulvers (S. 174) oder nach der schwedischen Probe mittelst Eisendrahtes (S. 200) aus, schlägt die im Filtrat vom Kupfer enthaltenden Metalle (hauptsächlich Nickel, Kobalt und Eisen) durch Aetzkali nieder, filtrirt, wäscht den Niederschlag etwas aus, trocknet und glüht ihn und arsenicirt die erhaltenen Metalloxyde in vorhinniger Weise (S. 222).

Kupferreiche Substanzen.

Bei einem grösseren Antimongehalte empfiehlt es sich, das Probirgut in Lösung zu bringen, aus dieser Antimon, Kupfer etc. durch Schwefelwasserstoff oder unterschwefligsaures Natron zu fällen, die Schwefelmetalle abzufiltriren, sie mit Schwefelwasserstoffwasser auszuwaschen, die Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches abzudampfen, das Eisenoxydul in Kochhitze durch Salpetersäure oder chlorsaures Kali höher zu oxydiren, aus der Lösung Eisen, Nickel und Kobalt durch Aetzkali zu fällen und den Niederschlag, wie oben angegeben, weiter zu behandeln.

2. Kapitel.

Nasse Proben.

§. 109. Allgemeines. Sowohl auf gewichtsanalytischem, als volumetrischem Wege ist die Bestimmung des Nickelgehaltes nicht ohne Schwierigkeiten. Erst in neuerer Zeit hat man massanalytische Methoden aufgefunden, welche bei gehöriger Uebung im Manipuliren und genauer Bekanntschaft mit den chemischen Reactionen zufriedenstellende Resultate liefern.

Werth der Proben.

§. 110. Nasse Proben. Hierher gehören:

A. Titrirproben.

1) KÜNTZEL's Titrirverfahren für Kupfer und Nickel.[1]). Das in Königswasser gelöste Probirgut wird, wenn Kieselsäure vorhanden, zur Trockne gedampft, auf 120—150° C. erhitzt, um erstere unlöslich zu machen, Salzsäure hinzugefügt, das Eisen in der Kochhitze durch essigsaures Natron oder besser

Titrirmethoden. KÜNTZEL's Probe.

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 88. S. 486.

kohlensauren Baryt abgeschieden, filtrirt und Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt, in welchem sich Kupfer und Nickel mit blauer Farbe lösen. Zu der in einem Kolben erhitzten Lösung fügt man so lange titrirte Schwefelnatriumlösung, bis alles Kupfer gefällt ist. Das Reactionsende wird daran erkannt, wenn feuchtes weisses Schwefelzink von einem Tropfen herausgenommener Lösung nicht mehr schwarz gefärbt wird. Ist noch Kupfer darin vorhanden, so giebt Schwefelzink Schwefel an dasselbe ab und färbt sich schwarz, und zwar reagirt eine ammoniakalische Lösung mit $^1/_{10000}$ Kupfer noch auf Schwefelzink.

Nach dem Eintritt des Reactionsendes bemerkt man die verbrauchte Menge Schwefelnatriumlösung und fällt mit derselben Normallösung das noch in Lösung befindliche Nickel aus, was geschehen ist, wenn eine ammoniakalische Silberlösung oder Nitroprussidnatrium von einem Tropfen Lösung nicht gefärbt wird, was schon bei einem Ueberschuss von $^1/_{20000}$ Schwefelnatrium eintritt. Bei den fast übereinstimmenden Atomgewichten von Nickel und Kobalt eignet sich diese Titrirmethode auch zur Bestimmung des Kobalts bei Abwesenheit des Nickels, sonst werden beide Metalle gleichzeitig durch Schwefelnatrium niedergeschlagen.

Das Schwefelzink bereitet man durch Auflösen von Zink in Salzsäure, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak, Abscheidung eines geringen Bleigehaltes durch Kochen mit ein wenig Schwefelzink, Filtriren, Zusatz von Schwefelnatrium bis zur nicht völligen Ausfällung des Zinks und Vertheilung des Breies von Schwefelzink und überschüssiger Zinklösung auf zusammengeschlagenem Filtrirpapier, wobei die Flüssigkeit angesogen wird und das feuchte Schwefelzink in passendem Zustande zurückbleibt.

Zur Feststellung des Titers der Schwefelnatriumlösung bedarfs eines reinen Nickelmetalles, dadurch erhalten, dass man kobaltfreies Nickelchlorür sublimirt und das Sublimat bei starker Hitze im Wasserstoffstrom reducirt.

WINKLER's Probe.

2) WINKLER's Titrirmethode für Nickel und Kobalt.[1]) Dieselbe beruht darauf, dass man nach KÜNTZEL's Methode einmal Nickel und Kobalt mittelst titrirter Schwefelnatriumlösung zusammen bestimmt, dann das Kobalt mittelst Quecksilberoxydes und titrirten Chamäleons und aus der Differenz den Nickelgehalt findet. Man bringt das Probirgut mittelst Salzsäure, weniger gut Schwefelsäure, in Lösung, fällt aus der sauren

1) FRESENIUS, Ztschr. f. analyt. Chem. 3. Jahrg. 1864. S. 265, 420.

Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs Cu, Pb, Bi, As, Sb, filtrirt, erhitzt das Filtrat zum Kochen behuf Austreibung des Schwefelwasserstoffs, oxydirt das Eisen durch chlorsaures Kali, treibt durch Erhitzen freies Chlor aus, fällt Thonerde und Eisenoxyd durch essigsaures Natron, wobei leicht etwas Nickel mit niedergeschlagen wird, filtrirt, verdünnt die Lösung auf ein gewisses Volumen und misst davon zwei gleiche Volumina ab, das eine zur Bestimmung des Nickels und Kobaltes zusammen, das andere zur Ermittlung des Kobaltgehaltes. Die Flüssigkeit muss frei von Mangan sein und kann als unschädlich Erden und Alkalien enthalten.

a) Bestimmung des Nickels und Kobaltes zusammen. Man übersättigt die abgemessene Flüssigkeit mit Ammoniak, erhitzt sie in einem Kolben zum Kochen und fällt nach KÜNTZEL'S Methode Nickel und Kobalt mit Schwefelnatriumlösung aus, wobei das die Beurtheilung des Reactionsendes erleichternde Klären der Flüssigkeit durch Zusatz von Salmiak und häufiges Schwenken des Kolbens befördert wird. Man muss diesen Versuch wenigstens doppelt anstellen, um controlirende Resultate zu erhalten.

b) Bestimmung des Kobalts. Die zweite Portion Lösung versetzt man zur Abscheidung eines etwaigen Schwefelsäuregehaltes mit etwas Chlorbarium und fügt, ohne den gebildeten schwefelsauren Baryt abzufiltriren, eine beliebige Menge nasses Quecksilberoxyd hinzu, welches durch Fällen von Quecksilberchloridlösung mit Aetzkali, Auswaschen des Niederschlages durch Decantiren und Aufbewahren als nasser Schlamm erhalten wird. Zu der völlig abgekühlten Flüssigkeit lässt man unter stetem Umrühren titrirte Chamäleonlösung so lange eintröpfeln (nicht in grösserer Menge zufliessen, selbst wenn man den Titerverbrauch schon im Voraus kennt), bis die letzten Tropfen die Lösung bleibend zwiebelroth färben, worauf man die verbrauchten C.C. Normallösung abliest. Nach einigem Stehen verbleicht die Farbe allmälig, was aber nicht weiter stört. Hierbei verwandelt das Chamäleon das Kobaltoxydul in Oxyd und dieses wird vom Quecksilberoxyd niedergeschlagen, während Nickeloxydullösung von beiden Reagentien nicht verändert wird ($6\,CoCl + 5\,\dot{Hg} + 11\,\dot{H} + \dot{K}\,\overset{\cdots\cdots\cdot}{Mn} = 3\,\ddot{\overline{Co}}\,\dot{H}^3 + 2\,\ddot{Mn}\,\dot{\overline{H}} + 5\,HgCl + KCl$).

Die Titerflüssigkeit erhält eine passende Stärke, wenn man 5—6 Grmm. übermangansaures Kali in 1 Liter Wasser löst, wo dann 1 C.C. 6—7 Milligr. Kobalt fällt. Das niedergeschlagene

Kobaltoxyd- und Mangansuperoxydhydrat bräunen das in der Flüssigkeit suspendirte gelbe Quecksilberoxyd und, indem man während des Titrirens eine frische Portion von letzterem zusetzt, reisst dasselbe die Oxydhydrate rascher zu Boden. Man kann auf diese Weise im Nickel noch $^{1}/_{1000}$ Kobalt nachweisen.

Als wesentliche Erfordernisse zum Gelingen dieser Probe haben sich die folgenden herausgestellt:

α) Das Chamäleon muss als reines umkrystallisirtes Salz (§. 151. 1) angewandt werden, weil die rohe Schmelze kohlensaures Kali enthält, welches neben Kobaltoxyd auch Kobalt- und Nickeloxydul niederschlägt. Letzteres würde durch mechanische Umhüllung einen Theil des Kobaltes der Einwirkung des Chamäleons entziehen, die Umsetzung verlangsamen und das Reactionsende undeutlicher machen.

β) Die Titerstellung des Chamäleons muss durch reines Kobalt, z. B. nicht durch Kleesäure, geschehen. Es wird nämlich bei der Fällung ein Theil des Kobaltes mechanisch als Oxydul mit niedergerissen, welcher Fehler sich eliminirt und derselbe bleibt, wenn man die Titerbestimmung immer mit reinem Kobaltmetall vornimmt. Letzteres wird dadurch erhalten, dass man mit öfters umkrystallisirtem nickelfreien Purpureokobaltchlorid ($5 H^3N . Co^2Cl^3$) einen Porzellantiegel bis zu ein Drittel füllt, diesen in einen Platintiegel mit durchbohrtem Deckel und Gaszuführungsrohr stellt, einen raschen Strom gereinigtes Wasserstoffgas in den Tiegel leitet, denselben erst gelinde, dann nach Verdampfung des meisten Chlorammoniums stärker und zuletzt bis zum heftigsten Glühen so lange erhitzt, als noch salzsaures Gas entweicht, welches der herausbrennenden Gasflamme eine bläulichrothe Färbung ertheilt. Unter fortwährendem Zuleiten von Wasserstoffgas lässt man den Tiegel erkalten, löst dann das an den Tiegelwänden als glänzendes dünnes Blech haftende metallische Kobalt ab und zur Titerbestimmung eine entsprechende Menge davon in warmer Salzsäure auf, verdünnt mit kaltem Wasser und titrirt das Kobalt mit Chamäleon und Quecksilberoxyd.

γ) Mangan verhält sich ebenso wie Kobalt; Manganchlorür wird durch das Chamäleon oxydirt und als Oxydhydrat vom Quecksilberoxyd niedergeschlagen, wodurch die Kobaltbestimmung falsch wird; dagegen lässt sich Mangan auf diese Weise neben Eisen, als Oxyd, Nickel und Zink bestimmen. Eisenoxyd neben Kobalt in Lösung, wird durch Quecksilberoxyd gleich nieder-

geschlagen und stört nicht weiter; desgleichen ist Zink indifferent. Dagegen verlangsamt die Gegenwart von Schwefelsäure die Reaction, Phosphorsäure, Arsensäure und die Sauerstoffsäuren des Chlors und Stickstoffs verhindern sie, auch nur in geringer Menge vorhanden, vollständig.

B. Gewichtsanalytisches Verfahren.

STROHMEYER's Methode.

Ein solches kann, und man erhält befriedigende Resultate, darin bestehen, das Probirgut in Lösung zu bringen, durch Schwefelwasserstoff die aus saurer Lösung fällbaren Metalle zu entfernen, durch Erhitzen das überschüssige Gas auszutreiben, durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali Eisenoxydul höher zu oxydiren, durch essigsaures Natron Eisenoxyd und Thonerde zu fällen, aus dem Nickel, Kobalt, Mangan und Zink enthaltenden Filtrat die Oxyde durch kohlensaures Natron niederzuschlagen, die ausgewässerten und geglühten Oxyde in einer Retorte mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Schwefel und einer geringen Menge Soda $\frac{1}{2}$ Stunde zu glühen und die gebildeten Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure zu behandeln, wobei sich Mangan und Zink lösen, die Schwefelungen von Kobalt und Nickel aber ungelöst bleiben. Man löst dieselben in Königswasser, dampft zur Trockne, nimmt mit Salpetersäure wieder auf, neutralisirt die möglichst concentrirte Lösung mit Aetzkali, fügt eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali bei, säuert mit Essigsäure wenig an und lässt etwa 24 Stunden lang stehen, wo sich dann das Kobalt als gelbes salpetrigsaures Kobaltoxydkali abgeschieden hat. Man filtrirt, wäscht mit Chlorkaliumlösung aus, trocknet und glüht das Kobaltsalz, äschert das Filter ein, befeuchtet den gesammten Rückstand mit etwas Schwefelsäure, verjagt die überschüssige Schwefelsäure und wägt den aus $2\dot{C}o\dddot{S} + 3\dot{K}\dddot{S}$ bestehenden Rückstand, welcher 18,014 % Co enthält.[1]) Aus dem nickelhaltigen Filtrat scheidet man das Nickeloxydul durch Aetzkali ab, wäscht das Oxydulhydrat gut aus, glüht und bestimmt das Nickel als $\dot{N}i$.

Nickel im Schwefelkies.

Geringe Mengen Nickel im Schwefelkies werden gefunden, wenn man denselben löst, zur neutralen Lösung etwas Schwefelammonium setzt, wobei zunächst Schwefeleisen fällt, und filtrirt, wo sich dann im Filtrat Nickel nebst Kobalt concentrirt, so dass man diese Metalle nach einer der im Vorhergehenden angegebenen Methoden bestimmen kann.

1) FRESENIUS, quant. Analyse. 1862. S. 227.

IV. Silber.

Probirmethoden.

§. 111. Allgemeines. Zur dokimastischen Bestimmung des Silbers in reicheren und ärmeren Substanzen bedient man sich meist des trocknen Weges, nur für silberreichere Legirungen (Münzen, Barrensilber, Brandsilber etc.) zuweilen des nassen Weges (einer Titrirprobe).

Trockne Proben.

Bei sämmtlichen Proben auf trocknem Wege sucht man das Silber, je nach seinem Verbindungszustande und seinen Begleitern, auf passende Weise an Blei zu binden und das silberhaltige Blei (Werkblei) in einem porösen Gefässe (Capelle, S. 89) einem oxydirenden Schmelzen (Abtreiben) auszusetzen, wobei die entstehenden Oxyde (Blei-, Kupferoxyd etc.) von der Capelle eingesogen werden, das Silber aber auf dessen Boden zurückbleibt.

Entstehung von Silberverlusten.

Trotzdem diese Probe zu den genauesten der Dokimasie gehört und noch Silbergehalte angiebt, welche sich auf keine andere Weise, namentlich nicht auf nassem Wege, bestimmen lassen, so findet man doch den Silbergehalt danach um eine variable Grösse zu gering.

Dies hat einestheils seinen Grund in der Flüchtigkeit des Silbers, welche durch andere leichtflüchtige Substanzen (Antimon, Arsen, Zink etc.) noch erhöht wird, anderntheils in der Oxydirbarkeit des Silbers beim Abtreiben durch einen Ueberschuss von Bleioxyd, in Folge dessen sich gebildetes Silberoxydul, $\dot{A}g$, in Verbindung mit Bleioxyd in die Capelle zieht (Silberverlust durch Capellenzug). Weniger finden diese Verluste statt bei der Extraction des Silbers durch Blei (Ansieden), als beim Abtreiben und zwar nimmt die Silberverflüchtigung zu mit steigender Temperatur und Zeitdauer des Treibens, sowie der Anwesenheit von mehr oder weniger anderen flüchtigen Metallen, welche, schon unter dem Schmelzpunct des Silbers flüchtig, dasselbe zur Verdampfung disponiren. Der Silberverlust durch Capellenzug wächst mit der Temperatur, der Porosität der Capellen, der Zeitdauer, also mit der Menge des abzutreibenden Bleies und mit der Abnahme des Silbergehaltes.

In letzterer Beziehung hat man die Erfahrung gemacht, dass der procentale Silberverlust mit abnehmenden Gehalten zu-

nimmt, bei einem Gehalte von 1 % Silber im Probirgut aber auf der Wage kaum bemerklich ist, so dass man diesen Verlust bei silberärmerem Probirgut, namentlich bei merkantilischen Erzproben ganz ausser Berücksichtigung lässt, denselben aber bei silberreichen Legirungen (Münzen, Brandsilber, Blicksilber etc.) nach durch Versuche ermittelten, zu einer Tabelle formirten Zahlen in Anrechnung bringt, weil derselbe, dem Procentgehalt nach zwar geringer, als bei ärmeren Proben, doch bei höhern Gehalten auf das Resultat influirt.

Grösse der Silberverluste.

PLATTNER[1]) hat für Löthrohrproben den Capellenzug für jeden wägbaren Silbergehalt unter 1 % bei verschiedenen Bleimengen festgestellt.

Die umfangreichsten Versuche zur Ermittelung der Silberverluste bei der später zu erwähnenden hauptsächlichsten Probe, der Ansiedeprobe, sind von KLASEK[2]) mit Przibramer Geschicken sowohl, als mit reinem Silber und Blei angestellt, wobei sich der Hauptsache nach Folgendes ergeben hat:

a) der mit abnehmenden Gehalten zunehmende Silberverlust wird um so grösser, je mehr Blei vorhanden, ohne jedoch in gleichem Verhältniss mit der Bleimenge zu steigen.

b) Am Ende des Abtreibens ist der Silberverlust am grössten, und es findet sich etwa die Hälfte des ganzen Silberabganges in dem kleinen Theil der Capellenmasse, auf welchem das Treiben beendigt wird.

c) Unter sonst gleichen Umständen kann bei zu hoher Temperatur der Silberverlust bis 50 % grösser sein, als bei richtig geleiteter Temperatur, indem alsdann die Flüchtigkeit des Bleies und Silbers zunimmt und die in grösserer Hitze lockerer werdende Capelle mehr Blei- und Silberoxydul einsaugt. Aehnlich verhalten sich gleich von vorn herein zu locker geschlagene Capellen.

d) Je weiter man das Ansieden fortsetzt, um so kleiner wird zwar der abzutreibende Werkbleikönig und um so geringer der Capellenzug, aber um so grösser auch der Silbergehalt in den Ansiedeschlacken; es pflegt aber im Allgemeinen der totale Silberverlust bei Erzeugung kleinerer Werkbleikönige geringer zu sein, als bei grössern, indem wegen längerer Dauer

1) PLATTNER-RICHTER's Probirkunst mit dem Löthrohre. 4. Aufl. 1865. S. 530.

2) Oestr. Ztschr. 1857 S. 370.

des Treibens sich mehr Silber verflüchtigt und der Capellenzug wächst. Je weiter man das Ansieden fortsetzt, um so leichter werden die Ansiedescherben durchgefressen.

e) Wurden 20—24 Loth reines Silber mit Villacher Blei angesotten, so gingen 4,34 % von ersterem verloren, und zwar durch Verschlackung und Capellenzug 3,94 %, also durch Verflüchtigung 0,40 %. Da jedoch die erhaltenen Silberkörner nicht rein sind, sondern nur 99,5—99,7 % reines Silber enthalten, so steigt obiger Verlust noch um 0,4 %.

f) Beim currenten Probiren Przibramer Erze mit 20—1 Loth (S. 102) Silber im Ctr., wenn man 20—30 Proben auf einmal ansiedet und 20 auf einmal abtreibt, also nicht jeder einzelnen die erforderliche Aufmerksamkeit widmen kann, erhielt man folgende Verluste:

Im Ctr. Silbergehalt des Erzes.			Ausgebracht.	Abgang.
Lth.	Quentch.	Denär.	Loth.	
20	2	2,00	20	3,03 %
15	2	0,10	15	3,26 „
10	1	2,20	10	3,73 „
5	1	0,30	5	5,10 „
1	—	2,78	1	14,80 „

Zur St. Andreasberger Hütte auf dem Oberharze fand SEIDENSTICKER nachstehende Silberverluste:

Silbergehalt des Erzes im Ctr.	Silberverlust.
1¼—4 Loth.	4 %
4¼—8 „	3 „
8¼—16 „	2 „
16¼—24 „	1 „
24¼—480 „	¾ „

Wurden 5 Grain (S. 103) Silber mit steigend 5—175 Grain Blei abgetrieben, so betrug der Silberverlust nach HAMBLY[1]) auf 1000 Thle. 5,5—18,8 Thle.

Man bringt im Grossen gegen die Probe meist mehr Silber (Plussilber) aus, was darin seinen Grund hat, dass man bei der Probe die in die Capellenmasse eingesogene Silbermenge ausser Rücksicht lässt, während im Grossen der bleiische Herd vom Abtreiben mit seinem Silbergehalt wieder in die Schmelzarbeiten kommt.

1) B. u. h. Ztg 1856. S. 361.

Die für silberreiche Legirungen übliche Probe auf nassem Wege von GAY-LUSSAC beruht auf der Fällung des Silbers durch eine titrirte Kochsalzlösung.

Silberproben auf nassem Wege.

Da Chlorsilber in salpetersaurem Natron, welches sich bei der Fällung aus salpetersaurer Silberlösung bildet, etwas löslich ist, so werden geringe Silbermengen gar nicht oder nur unvollständig angezeigt, während der trockene Weg die geringsten Silbermengen nachweist. Bei silberreicheren Substanzen löst sich zwar auch ein entsprechender Theil des Chlorsilbers in der Natronsalpeterlösung auf, allein der dadurch entstehende Verlust, welcher sich wesentlich nach dem ganzen Volumen der Lösung richtet und bei gleichem Volumen in verschiedenen Silberlösungen fast gleich bleibt, ist gegen die zu bestimmende grosse Silbermenge verschwindend klein und wird es um so mehr, je silberreicher das Probirgut ist, so dass dann die nasse Probe genauer als die trockene wird.

Die gebräuchlichen Silberproben lassen sich wie folgt classificiren:

Eintheilung der Silberproben.

A. Substanzen, welche keine Legirungen sind.

1) Ansiede- oder Eintränkprobe für ärmere und reichere z. B. schwefel-, antimon-, arsen- und sauerstoffhaltige Substanzen jeder Art, als: Erze (Gediegen Silber mit 97—99,8, Antimonsilber $Ag^3 Sb$, $Ag^4 Sb$, $Ag^6 Sb$ u. a. mit resp. 73 bis 84, Arsensilber mit 65—12,7, Tellursilber $Ag Te$ mit 62,7, Geschmeidig Glaserz $\acute{Ag}$ mit 87, Sprödglaserz $\acute{Ag}^5 \overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}$ mit 68,5, Miargyrit $\acute{Ag} \overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}$ mit 36,9, Lichtes Rothgiltigerz $\acute{Ag}^3 \overset{\prime\prime\prime}{\overline{As}}$ mit 65,4, Dunkles Rothgiltigerz $\acute{Ag}^3 \overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}$ mit 60, Fahlerz (S. 170), Silberkupferglanz $\acute{Ag}\, \acute{\overline{Cu}}$ mit 53 Ag und 31 Cu, Polybasit $(\acute{Ag}, \acute{\overline{Cu}})^9 (\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}, \overset{\prime\prime\prime}{\overline{As}})$ mit 64—72, Chlorsilber $Ag Cl$ mit 75, Bromsilber $Ag Br$ mit 58, Jodsilber $Ag J$ mit 46 Ag, ferner silberhaltige Blei-, Kupfer-, Zink-, Arsenerze, Schwefel- und Magnetkies), Leche, Speisen, Abzug, Abstrich, Herd, Schlacken, sonstige Hüttenabfälle etc.

2) Tiegelschmelzprobe mit Blei oder Glätte für schwefel-, antimon- und arsenfreie Erze und Producte (Silberkerate, gediegen Silber, Schlacken, metallisch Silber haltende Krätzen u. drgl.).

3) Combinirte Blei- und Silberprobe. Für bleiische

Erze und Producte (silberarmer und bleireicher Bleiglanz, Glätte, Abzug, Abstrich etc.).

B. Legirungen.

1) Proben auf trocknem Wege.

a) Directes Abtreiben ohne Bleizusatz für silberhaltiges Blei (Werkblei, Frischblei etc.) und Wismuth.

b) Directes Abtreiben mit Bleizusatz für silberreicheres und kupferhaltiges Silber (Münzproben oder Feinproben für Münzen, Brandsilber Blicksilber, Silberamalgam etc.).

c) Ansieden und Abtreiben für silberärmere Legirungen von Kupfer (Schwarzkupfer, Gaarkupfer, Kiehnstöcke, Messing, Tomback, Bronce, Argentan etc.) Eisen, (Eisensauen), Zinn, Zink etc.

2) Proben auf nassem Wege.

GAY-LUSSAC's volumetrische Probe für kupferhaltiges Silber.

Zubereitung des Probirgutes.

Substanzen, welche keine Legirungen sind, müssen feingerieben und durch sehr feine Siebe geschlagen werden (S. 17); bleiben dabei geschmeidige Substanzen (Silber, Glaserz, Kupfer aus Kupferstein, Blei aus Schlacken und Abzügen etc.) auf dem Siebe zurück, so ist die Siebgröbe für sich zu probiren (S. 18).

Spröde Legirungen werden gröblich zerkleint, geschmeidige in Schnitzeln geschnitten (S. 21).

I. Abschnitt.

Proben für Substanzen, welche keine Legirungen sind.

Auswahl des Verfahrens.

§. 112. Allgemeines. Die Auswahl der hierher gehörigen Proben hängt hauptsächlich von dem Zustande ab, in welchem sich das Silber im Probirgute befindet, namentlich, ob es gediegen, an Salzbilder, Schwefel, Antimon oder Arsen gebunden ist oder in bleihaltigen Substanzen vorkommt. Man wählt danach die Ansiede-, Tiegelschmelz- oder eine Bleiprobe.

1. Kapitel.

Ansiede- oder Eintränkprobe.

§. 113. Allgemeines. Diese Probe passt für Substanzen mit jedwedem Silbergehalt und der verschiedensten Verbindungsweise des Silbers und ist somit eine Generalprobe für alle silberhaltigen Substanzen. Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass man das Probirgut mit metallischem Blei einem oxydirenden Schmelzen (A n s i e d e n) unterwirft, wobei vorhandene Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle theils direct durch die Luft, theils durch das gebildete Bleioxyd oxydirt und von letzterem verschlackt oder verflüchtigt werden, während das überschüssige nicht oxydirte Blei das beim Rösten oder direct durch Umsetzen mit Blei aus seinen Verbindungen frei gemachte Silber aufnimmt und W e r k b l e i zum Abtreiben bildet.

Anwendbarkeit der Probe

Theorie.

Vorhandene saure erdige Substanzen werden durch das Bleioxyd verschlackt, basische bedürfen eines Zuschlages von Borax oder Glas, desgleichen auch strengflüssige.

Modificationen.

Die bei diesem Verfahren vorzunehmenden Modificationen werden hauptsächlich durch den verschiedenen Gehalt an Silber und die Qualität und Quantität der fremden Beimengungen veranlasst.

Einfluss der Reichhaltigk.

1) M o d i f i c a t i o n e n i n F o l g e v e r s c h i e d e n e n S i l b e r g e h a l t e s.

Die Grösse des Silbergehaltes ist von Einfluss auf:

Einwage.

a) D i e G r ö s s e d e r E i n w a g e. Da grössere Silberkörner leichter spratzen, was zu Verlusten führt, einen auf der Wage merklichen Capellenzug (S. 237) erleiden etc., so wiegt man bei m i t t e l r e i c h e n S u b s t a n z e n, welche im Centner nicht unter 1 Pfdthl. Silber enthalten, $^1/_2$—1 Ctr. Probirgut ein, je nach den fremden Beimengungen, welche einen grössern oder geringern Bleizusatz erfordern, den der Ansiedescherben aufnehmen muss. Von r e i c h e n S u b s t a n z e n, z. B. solchen mit über 1 % Silber, nimmt man nur $^1/_2$—$^1/_4$ Ctr., zuweilen nur 1-$^1/_2$ Gramm Einwage. A r m e S u b s t a n z e n erfordern zur Erlangung eines auswägbaren Silberkornes (von $^1/_2$ Pfdth. und darüber) die Anfertigung einer grösseren Anzahl Proben, (bei Probirblei mit 0,5 Pfdthl. Silber in 100 Ctrn. z. B. an 100 und mehr), deren jede man zu $^1/_2$—1 Ctr. einwiegt, ansiedet,

je 2—4 der erhaltenen Werkbleikönige abermals durch Ansieden verschlackt und diese Operation mit den erfolgenden Königen so oft wiederholt, bis man einen König erhält, der dann abgetrieben wird (Concentrationsprobe). Man treibt auch wohl jeden der erhaltenen Könige direct theilweise ab und giesst dann das concentrirte Blei von mehreren Capellen in eine zusammen, treibt weiter, schüttet wieder zusammen u. s. f., bis man alles Blei in einer Capelle hat. Bei diesem letzteren Verfahren bringt man mehr Silber aus, als bei dem ersteren, indem die Verschlackungsverluste vermindert werden. Wo es angeht, z. B. bei leichtflüssigen, nicht zu armen und wenig Blei (das 4—8fache) erfordernden Substanzen siedet man wohl 2 Ctr. zugleich an, treibt auch wohl 2 Könige auf einer Capelle ab, wenn sie nicht zu gross sind.

Probenzahl.

b) Die Anzahl der einzuwägenden Proben.

Um stimmende Resultate zu erhalten, bedarfs um so weniger Proben, je gleichmässiger das Silber im Erze etc. vertheilt ist und je weniger flüchtige, dasselbe zum Verdampfen disponirende Substanzen vorhanden sind. In durch Verwaschen erhaltenen Schliegen, sowie in Substanzen, in welchen sich spröde Silberverbindungen finden, lässt sich das Silber meist so gleichmässig vertheilen, dass 2 Proben genügen, wenn sie nahezu übereinstimmende Resultate geben. Bei Stufferzen mit geschmeidigen Silbererzen entstehen die grössten Differenzen. Je reicher die Erze werden, um so ungleichmässiger pflegt das Silber sich darin vertheilt vorzufinden und um so mehr Proben sind anzustellen, aus deren Resultaten man den Durchschnittsgehalt berechnet. Letzteres ist besonders auch bei minder reichen Substanzen erforderlich, welche silberhaltige geschmeidige Bestandtheile mit spröden gemengt enthalten (z. B. Silbererze mit gediegen Silber, Glaserz und Rothgiltigerz; Krätzen mit gediegen Silber oder kupferhaltigem Silber im Gemenge mit Sand, wegen ungleicher Silbervertheilung und Strengflüssigkeit besonders schwierig zu probiren; ferner mit Blei gemengter Treibabzug etc.). Man sucht dann die durch Sieben abgetrennte geschmeidige Gröbe auf einmal anzusieden, macht von dem Siebfeinen eine grössere Anzahl Proben, nimmt davon den Durchschnitt und berechnet den procentalen Silbergehalt aus dem Siebgroben und Feinen (S. 18). Zuweilen ist ein richtiges Probenehmen bei sehr reichen Gemengen von spröden und geschmeidigen Silbererzen so schwierig, dass man vorhandene

kleinere Erzposten in Tiegeln oder auf Ansiedescherben ganz aufarbeitet oder dieselben beim Abtreiben im Grossen einträukt und aus dem Mehrausbringen gegen das im Werkblei enthaltene Silber den Silbergehalt des Erzes berechnet.

Es pflegen in den Bergwerkstaaten gewisse der Erfahrung entnommene Vorschriften zu existiren, welche die Anzahl der anzustellenden Proben je nach dem Silbergehalt des Probirgutes festsetzten; z. B. auf den Oberharzer Hütten macht man die Proben:

2 fach	bei	1—39	Pfdthl. (Quint) Ag im Ctr.
3 „	„	40—79	„ . . . . „
4 „	„	80—149	„ . . . . „
6 „	„	150—299	„ . . . . „
8—10 „	„	300 u. darüb.	„ . . . . „

c) Die gestatteten Differenzen und die Schärfe des Auswägens der Silberkörner.

Gestattete Differenzen.

Auch hierüber existiren auf den verschiedenen Hüttenwerken gewisse Bestimmungen. In Freiberg z. B. wägt man die Silberkörner auf der Kornwage (S. 99) bis zu ½ Pfdthl. aus, ermittelt bei mehrfachen Proben den Durchschnittsgehalt und giebt den Gehalt an

bei	1—25	Pfdthl.	im	Ctr.	von	0,5	zu	0,5 Pfdthl.
„	25,5—200	„	„	„	„	1	„	1 „
„	200,5 u. darüb.	„	„	„	„	2	„	2 „

Bei einer Differenz der Proben der einzelnen Probirer von 1 Pfdthl. und darüber werden Schiedsproben erforderlich.

Auf den Oberharzer Hütten wiegt man bis auf ½ Quint (Pfdthl.) aus, giebt den wirklich gefundenen Gehalt an und hat folgende Differenzen nachgelassen:

bei	bis 25	Qt.	Ag	im	Ctr.	von	0,5 Qt.
„	26—200	„	„	„	„	„	1 „
„	über 200	„	„	„	„	„	2 „

d) Die Bleimenge. Dieselbe kommt weniger in Rücksicht, obgleich sie bei silberreichen Substanzen grösser sein muss, als bei silberärmeren, zur Verminderung der Silberverluste. Je mehr Silber im Verhältniss zum Blei, um so mehr Silber verdampft.

Bleimenge.

2) Modificationen in Folge der Anwesenheit fremder Beimengungen der Qualität und Quantität nach.

Einfluss fremder Beimengungen.

Sowohl erdige Substanzen basischer (Kalkspath, Fluss-

spath, Braunspath, Schwerspath etc.) und saurer Natur (Quarz, Silicate, Aluminate etc.), als auch metallische Beimengungen (Zinkblende, Schwefelkies, Magnetkies, Kupferkies, Bleiglanz, Arsenkies, Nickel- und Kobalterze etc.) üben einen Einfluss namentlich auf die anzuwendende Menge Blei und Borax, sowie auf die Temperatur aus.

Um sich von der Anwesenheit solcher Substanzen der Qualität und Quantität nach ungefähr zu überzeugen, schlämmt man eine gewisse Menge des Probirgutes auf einem kleinen Sichertroge (S. 19) und betrachtet das Zurückgebliebene mittelst der Loupe oder untersucht dasselbe mittelst des Löthrohrs.

Bleimenge.

a) Bleimenge. Von dem Kornblei, welches das Silber aufnehmen, Bleioxyd bilden und als solches Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle oxydiren und sich mit den gebildeten Oxyden sowohl, als auch mit erdigen Bestandtheilen verschlacken soll, — ist um so mehr anzuwenden, je schwerer sich die Schwefel- etc. Metalle durch Bleioxyd zerlegen lassen, je mehr Schwefel und saure Erden vorhanden und je länger, was eine grössere Verdampfung zur Folge hat, wegen der mehr oder weniger schwierigen Zersetzung der Schwefelmetalle etc. die Verschlackung dauert. Nach den Versuchen von BERTHIER (S. 119) erfordern die geringste Bleimenge bleiische Erze, dann folgen zinkische, kupferhaltige arme und reichere, und das meiste Blei (das 20fache) bedürfen nickel- und kobalthaltige Substanzen, deren Oxyde sehr strengflüssig sind. Wegen der schwierigeren Oxydirbarkeit dieser letzteren Metalle, namentlich des Nickels, bedürfen sie, wenn ihr Gehalt über 4—5 % steigt, einer wiederholten Verschlackung mit Blei, weil sich sonst beim Abtreiben des nickel- und kobalthaltigen Werkbleies eine nicht in die Capelle ziehende strengflüssige oxydische Kruste bildet. Kupfer, zur Ueberführung in die Capelle das 16fache Blei erfordernd, giebt beim Abtreiben eine strengflüssigere Verbindung von Kupferoxydul und Bleioxyd und auch eine strengflüssigere Legirung, welche beim Erkalten der Capelle leicht erstarrt und sich überall schwieriger trennen lässt. Zinnhaltige Erze müssen wiederholt mit Blei und Borax angesotten werden, weil sonst beim Abtreiben unter Ausblühen von Zinnoxyd die Proben leicht erfrieren. Da ein grösserer Kieselsäuregehalt viel Bleioxyd verschlackt und dieses auf die Schwefelmetalle unwirksam macht, so muss in diesem Falle ein grosser Ueberschuss von Blei gegeben werden.

Bei einem vorherigen Rösten[1]) schwefelreicher Substanzen entstehen meist grössere Silberverluste, als durch directes Ansieden, indem einestheils Silber bei Anwesenheit von andern flüchtigen Substanzen (Arsen, Antimon, Zink etc.) beim Rösten zur Verdampfung disponirt wird, anderntheils dabei gebildeter Silbervitriol an den Poren des Röstscherbens adhärirt. Eine solche Röstung würde auch bei zink- und eisenreichen Substanzen zur Bildung sehr zähflüssiger Schlacken beim Ansieden führen.

Nach der später mitgetheilten Beschickungstabelle (S. 247) können silberhaltige Substanzen das 4—20fache Blei erfordern. Fehlt es an Blei, so wachsen die Silberverluste und es kann ein so unreiner Bleikönig erfolgen, dass sich derselbe nicht abtreiben lässt, indem die gebildeten fremden Oxyde nicht in der Capelle aufgenommen werden.

Als Probirbleies bedient man sich am zweckmässigsten eines durch Pattinsoniren soweit entsilberten gekörnten Bleies (S. 131), dass dasselbe in 100 Ctr. nicht über 0,5 Pfdthl. Silber enthält. Man braucht dann das nicht zu grob gesiebte Kornblei für alle einzelnen Proben nicht abzuwägen, sondern man wägt das erforderliche Quantum mehrmals ab und taxirt dann die Menge nach dem Augenmasse, oder man wendet verschieden grosse Löffel (S. 108) an, welche das nöthige Bleiquantum etwa fassen.

Hat man silberhaltiges Blei (Frischblei) zu verwenden, so muss die davon für die Ansiedeprobe angewandte Menge (Bleischwere) für sich verschlackt und abgetrieben und das erfolgende Silberkorn demnächst beim Auswägen zu den Gewichten gelegt und so von den Probekörnern in Abzug gebracht werden.

Zu Schemnitz fügt man beim Ansieden kupferhaltiger und schwefelreicher Geschicke ausser metallischem Blei noch Glätte zu.

Boraxmenge.

b) Boraxzusatz. Durch diesen sollen basische Erden und durch die Oxydation von Schwefelmetallen erhaltene Metalloxyde neben Bleioxyd verschlackt, auch bei Anwesenheit strengflüssiger Substanzen (Zinkblende, Kobalt- und Nickelerze) die Schlacken leichtflüssiger gemacht werden. Danach können z. B. an Kalkspath und Zinkblende reiche Erze bis

1) Markus, in Oestr. Ztschr. 1856 S. 105.

100 % Borax und mehr erfordern, desgleichen zinnhaltige Substanzen, indem sich Zinnoxyd nur langsam in Borax, leichter in Kali löst. Da zudem das Zinnoxyd, vom Bleioxyd mechanisch aufgenommen, damit eine strengflüssige Masse giebt, so bedarf es später eines grössern Borax- oder Kalizusatzes. Erze mit sauren Erden bedürfen gar keines Boraxzusatzes, jedoch befördern einige Procent davon den Fluss. Man darf, namentlich bei an Schwefel, Antimon und Arsen reichen Erzen, nicht zu viel Borax auf einmal zusetzen, weil sonst gleich zu Anfang des Ansiedens die ganze Oberfläche des Schmelzgutes von Schlacke überdeckt wird. Es kann sich dann nicht die zur Zerlegung der Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle erforderliche Menge Bleioxyd bilden und es entstehen Silber zurückhaltende Oxysulphurete. Man giebt deshalb, wenn viel Borax nöthig, bis 20 Pfd. gleich anfangs zu und setzt die übrige Menge in einem Skarnitzel nach der Verschlackungsperiode vor dem letzten Heissthun nach.

Manche Probirer wenden statt des Borax oder im Gemenge damit Glas oder Quarz oder einen aus gleichen Theilen Bleiglas und Boraxglas vorher zusammengeschmolzenen Fluss an (Schemnitz). Zu dünne Ansiedescherben oder solche, die zum leichten Durchgehen (S. 78) geneigt sind, überzieht man wohl mit einer Lage Glaspulver, bevor man die Beschickung hineinthut.

Temperaturgrad.

c) Höhe der Temperatur. Diese richtet sich nach der Anwesenheit gewisser Substanzen, und zwar erfordern beim Einschmelzen eine sehr hohe Temperatur:

α) Zinkische Erze, um möglichst viel Zink dabei zu verflüchtigen, welches sonst beim Verschlacken in Oxyd übergehen und dieses eine sehr strengflüssige Schlacke oder eine Sauerstoff abhaltende Kruste geben würde. Letzteres tritt auch in minderem Grade ein, wenn bei dem Einschmelzen eine Röstung stattfindet, weshalb man sie durch möglichst rasches Einschmelzen zu verhindern sucht. Sollte die Schlacke bei sehr hoher Temperatur dennoch einen grösseren Zinkoxydgehalt aufgenommen haben, so legt man ein Stückchen ausgeglühte Kohle auf die Probe, wobei sich Zink reducirt und verbrennt, dann das Metallbad blank wird und die Glättebildung in gehöriger Masse stattfindet. Fügt man keine Kohle hinzu, so bildet sich leicht ein Silber zurückhaltendes Oxysulphuret. Zinkische

Erze verschmilzt man auch wohl zur genauen Silberbestimmung auf einen Lech und siedet diesen an.

β) Arsenikalische Erze. Bei nicht hinreichend hoher Temperatur hinterlassen dieselben einen nicht völlig geschmolzenen Rand, den man dann wohl durch Aufstreuen von etwas Kohlenstaub oder Glätte zu entfernen sucht. Auch trägt man wohl Borax nach.

γ) Eisenreiche Substanzen, z. B. Rohsteine, schmilzt man zur Vermeidung einer Röstung und in Folge dessen der gleich anfänglichen Entstehung einer eisenreichen dickflüssigen Schlacke in möglichst hoher Temperatur ein und setzt später Borax nach.

δ) Kobalt- und nickelhaltige Erze erfordern wegen Bildung strengflüssiger Oxyde beim Einschmelzen und Verschlacken eine hohe Temperatur und später ein Nachsetzen von Borax.

Strengflüssige Proben setzt man hinten, leichtflüssige vorn in die Muffel.

Beispiele für Beschickungen.

Nachstehende Zusammenstellung ergiebt die Beschickungsverhältnisse für häufiger vorkommende Erze und Hüttenproducte, einschliesslich der später noch näher zu erwähnenden Legirungen:

Probirgut.	Einwage. Ctr.	Bleimenge (fach)	Borax (Proc.)	Bemerkungen.
Abstrich	1—2	—	—	Schmelzen auf Blei (S. 167). Ansieden des Bleikönigs mit dem 4 f. Blei.
Abzug	1			Absieben der eingemengten Metallkörner, Schmelzen der Siebgröbe und des Siebfeinen getrennt auf Blei (S. 168), Ansieden der Bleikönige mit dem 8 f. Blei, Abtreiben und Berechnung des Durchschnittsgehaltes.
Abzugstein . .	1	8		
After, siehe Fluthafter.				
Amalgam . . .	½—1	6 8		Besetzen der Capelle in der fast ganz kalten Muffel, allmälige Steigerung der Temperatur während 1½ Stunden bis zur Glühhitze, Zusatz des 6–8 f. Bleies und Abtreiben; bei viel Quecksilber: Destillation in einer Glasretorte und Ansieden des Rückstandes.

Probirgut.	Einwage. Ctr.	Blei-menge (fach)	Borax (Proc.)	Bemerkungen.
Amalgamirrückstände von Dürrerzen.	1 Ctr.	6—9	bis 15	Extraction der Rückstände mi[t] heisser Kochsalzlösung, bis blanke[s] Kupferblech von derselben nicht meh[r] weiss (von Silber) beschlagen wir[d]. Ansieden des getrockneten Rück[-] standes mit dem 6—9 fachen Blei un[d] Abtreiben zweier Könige auf eine[r] Capelle.
Amalgamirsilber	½—1 Grm.	13—16		
Antimonerze	¼ „	16	bis 100	
Antimonsilber	¼ „	32	bis 80	
Argentan	½ „	20—24	bis 50	Siehe: kobalt- und nickelhalti[ge] Erze oder Nickelprobe.
ArsenikalischeErze	½—1 „	bis 16	bis 50 u. mehr.	Einschmelzen bei sehr hoher Temperatur und Entfernung eines etwa gebliebenen ungeschmolzenen Randes durch Aufstreuen von Kohlenpulver oder auch Glätte.
Blei, und zwar				
a) Silberarmes Blei (Frischblei, Pattinsonsches Armblei, Probirblei etc.)	4—8			Verschlacken von bis 100 und mehr Proben, von 4—8 Ctr. jede, Concentration der Könige zu einem einzigen von etwa 4—5 Ctr. Schwere und Abtreiben desselben, oder theilweises Abtreiben jeder Probe und wiederholtes Zusammenschütten der Reste, bis sich zuletzt Alles in einer Capelle befindet.
b) Silberreiches Blei (Werkblei, Pattinsonsches Reichblei etc.)	1—6			1—6 Ctr. werden direct auf der Capelle abgetrieben oder bei vorhandenen Unreinigkeiten zuvor für sich oder mit 4—6 Ctr. Kornblei verschlackt (Hartblei, Abzugswerke vom Pattinsoniren etc.).
Bleiglanz, reiner	1	5—6	0—15	
„ kiesiger	1	8—12	20—30	
„ blendiger	1	8—12	20—30	
Bleispeise	½	10—20	15—25	Je nach dem Nickel- und Kobaltgehalt mit dem bis 20 fachen Blei bei hoher Temperatur angesotten, je 2 Könige nochmals verschlackt und abgetrieben; bei grösserem Nickelgehalt (über 4%) wiederholtes Verschlacken mit jedesmaligem Bleizusatz.

Probirgut.	Einwage. Ctr.	Blei-menge (fach)	Borax (Proc.)	Bemerkungen.
[illegible]stein. bleireicher	1	8—10	5—10	
eisenreicher	1	9—12	15—30	anfangs wenig, dann 12—20 % Borax nachsetzen; je eisenreicher, um so stärkere Hitze beim Einschmelzen.
kupferreicher . .	1/2	12—16	15—30	
kupfer-, nickel und kobalthaltiger, letztere unter 5 %	1/2	12—20	15—30	
[illegible]silber mit 95—[illegible] % Ag	1/2—1 Grm.	4—5		Directes Abtreiben auf der Capelle (§. 118).
[illegible]silber mit 97—[illegible] % Ag . . .	1/2—1 Grm.	3—4		Desgl. (§. 118).
[illegible]	1/4—1/2 Ctr.	20—24	20—25	Mehrmaliges Ansieden mit viel Blei bei späterem Nachsetzen von viel Borax oder besser Kali, weil das mechanisch vom Bleioxyd aufgenommene Zinnoxyd eine strengflüssige Schlacke erzeugt. Bleibt viel Zinn im Blei, so erfriert die Probe leicht wegen ausblühenden Zinnoxydes.
[illegible]rkupfer . . .	1/2	16—20	10—15	
[illegible]rze, saure . .	1	8		
basische .	1	8	bis 100	mit Nachsetzen von Borax.
basische u. saure .	1	8	15—20	
kiesige .	1	9—10	15—20	
sehr kiesige . .	1/2	10—15	10—20	
blendige .	1/2	10—15	10—20	
kupferhaltige . .	1/2	12—15	10—20	
[illegible] Stabeisen, Roh[illegible]n, Stahl)	1	8—12	bis 50	Das Eisen wird entweder mit Salpetersäure in einer Porzellanschale zur Trockne gedampft, stark erhitzt und das erfolgende Oxyd mit dem 8—12fachen Blei und bis 50 Pfd. Borax angesotten, oder 1 Ctr. Eisen mit 1/2 Ctr. Schwefel (oder 1 Ctr. silberfreiem Schwefelkies) in einer bedeckten Bleitute unter der Muffel geglüht und die entstehende Schwefelung wie Rohstein behandelt, oder

Probirgut.	Einwage. Ctr.	Blei-menge (fach)	Borax (Proc.)	Bemerkungen.
				50 Pfd. gehörig zerkleinert. mit (8—10 fachen Blei eingeschmol: dann in einem Skarnitzel mehrn Schwefel zugesetzt, bis das Eiser Schwefeleisen umgewandelt ist, v ches sich leichter verschlackt. 1 kann auch bei sehr heissem Ofen nicht zu viel Eisen dieses direct un Zusatz von Borax ohne Schwefel schlacken, nur dauert dies länge
Eisensau, wie Eisen.				
Extractionssilber mit 98—98,5 % Ag .	½—1 Grm.	5—6		Directes Abtreiben auf der Cap(
Extractionsrückstände, siehe Rückstände.				
Fahlerze	½	12—16	10—15	und mehr.
Fluthafter . . .	½—1	8—10	10—50	und mehr. Je nachdem die erdi Beimengungen sauer oder basi wird der After wie saures oder sisches Dürrerz beschickt, die Pr vielfach (bis 30fach) angestellt concentrirt; oder man schmilzt (grössere Menge Fluthafter (25– Grm.) im Tiegel (§. 115) und treibt erfolgenden Bleiregulus ab. Schne ausführbar sind Tiegelschmelzprol Vor dem Schmelzen kann ein Schl men erfolgen.
Gaarkupfer . . .	½	18—20	10	
Gekrätz, gold- und silberhaltig . . .	1	8—10	bis 15	Pochen einer grösseren Menge Gekrätz, Absieben der gröberen K ner, Trocknen des Siebfeinen (1 vilpfd.) zur Bestimmung der Na wiederholtes Feinreiben und Ab ben des Getrockneten, Ausziehen Eisens mittelst eines Magnetes der Gröbe, Ansieden derselben 2 Probirctr auf einmal mit dem 10fachen Blei, Ansieden von 4- Proben Siebfeinem mit 8–10fach Blei und 15 % Borax, da die erdi Beimengungen meist sauer, und rechnung des Silbergehaltes aus d Siebgroben und Siebfeinen. Zur V meidung eines Spritzens beim

Probirgut.	Einwage. Ctr.	Blei-menge (fach)	Borax (Proc.)	Bemerkungen.
				sieden wird ein kohlenhaltiges Gekrätz vorher geglüht. — Aermere Krätzen mit unter $^1/_2$ % Silber und Gold werden zweckmässig einem Tiegelschmelzen (bis 50 Gramm) mehrfach unterworfen und die Könige abgetrieben (§. 115).
..ätte	8—16			Verschmelzen der Glätte im Tiegel (S. 167) auf Blei und Abtreiben desselben oder bei grösserer Unreinheit des Königs nochmaliges Verschlacken desselben mit Blei.
..d. bleiischer . .	1	6—8	bis 25	und mehr; oder wie Glätte.
..onenmetall, wie Bronze.				
..stöcke .	$^1/_2$	16—20	5—10	•
..lt- und nickel-..tige Erze . .	$^1/_2$ 1	10—20	bis 100	Einschmelzen bei sehr hoher Temperatur mit wenig oder gar keinem Borax und 10—20 fachem Blei je nach dem Kobaltgehalt, Verschlacken, Zurückschieben der Kruste, wenn das Metallbad nicht mehr dampft, und Zusatz von 100—200 % Borax zur Auflösung der Kruste; bei mehr als 5 % Nickel und Kobalt wiederholtes Verschlacken des Bleikönigs mit frischem Blei (S. 244).
..altspeise, wie Bleispeise.				
..ätzen, s. Gekrätz.				
..terextractions-..kstände . .	$^1/_2$	16	5—10	
..ferhaltige Erze	$^1/_2$	10—20	10—15	Beim Abtreiben gegen das Ende höhere Temperatur (S. 244). Die Capellen erscheinen nach dem Erkalten mehr oder weniger schwarzgrün. Mit steigendem Kupfergehalt muss der Probirbleizusatz erhöht werden.
..ferschiefer	$^1/_2$—1	12—15		
..pfer-..stein m. b. 30 % Cu.	1	10	10—15	Aussieben mechanisch eingemengten Kupfers, Probiren des Siebfeinen auf Silber, des Siebgroben nach der schwedischen Probe auf Kupfer und des Rückstandes davon auf Silber.
„ 30—40 „ „	1	12	10—15	
„ 40—60 „ „	$^1/_2$	12—16	10—15	
„ 60—70 „ „	$^1/_2$	16	10—15	Ansieden von 2 Proben und ge-

Probirgut.	Einwage. Ctr.	Blei-menge (fach)	Borax. (Proc.)	Bemerkungen.
				meinschaftliches Verschlacken beid Bleikönige.
Messing	1/2	20—24	bis 50	Einschmelzen bei sehr hoher Tem peratur zur möglichsten Verdampfu des Zinks, Verschlacken und Nach setzen von Borax.
Munzen	1/2—1 Grm.	2—16		Directes Abtreiben mit der na dem Kupfergehalt sich richtend Bleimenge auf der Capelle (§. 11
Nickelhaltige Erze, siehe Kobalthaltige Erze.				
Nickelspeise, siehe Bleispeise.				
Ofenbrüche . . .	1/2—1	10—15	10—20	
Probirblei, siehe Blei.				
Rohstein	1	10—12	bis 100	Einschmelzen bei möglichst ho Temperatur, damit keine Röstu (S. 247) eintritt, mit 10—15% Bor und 10—12 f. Blei, demnächst Nach setzen bis 100% Borax, weil d Schlacke immer dickflüssiger wird.
„ zinkischer	1/2 1—	12—15	bis 100	Desgl.
Rückstände von der Schwarzkupfer-Amalgamation u. Silberextraction	1/2	16—20	5—15	
Schlacken	1/2—1	8—10	15—20	Bei armen Schlacken Concentra tionsproben. Schneller ausführb sind Tiegelschmelzproben (§. 115.)
Schwarzkupfer, s. Gaarkupfer.				
Schwefelkies, wie kiesige Dürrerze.				
Silber, ged. m. andern spröden u. geschmeidigen Erzen.	1/2—5 Grm.	10—15	20—25	Trocknen der Probe, Wägen, wi derholtes Zerreiben und Durchsie durch ein feines Sieb (S. 17), d die zurückbleibende Gröbe auf ei mal angesotten werden kann. A stellung von 5 – 10 Ansiedeproben m dem Siebfeinen und Berechnung d

Probirgut.	Einwage. Ctr.	Blei-menge. (fach)	Borax. (Proc.)	Bemerkungen.
				durchschn. Silbergehaltes aus dem Gehalt des Groben und Feinen.
Tellursilber . . .	$^1/_4$—$^1/_2$	20	—	
Tomback, wie Messing.				
Wismuth. wie Blei.				Silberhaltiges Wismuth (z. B. das chilesische Wismuthsilber) giebt beim Abtreiben nie ein blankes Silberkorn; erst nach dem nochmaligen Abtreiben mit etwas Blei wird dasselbe blank.
Zinkische Erze . .	$^1/_2$—1 Ctr.	10—16	15—25	und mehr. Sehr hohe Temperatur zur Verdampfung von Zink beim Einschmelzen, Verschlacken, Auflegen eines Stückchens Kohle, wenn die Schlacke nicht gehörig flüssig, zur Reduction und Verdampfung von Zink, dann erst eigentliche Bleioxydbildung nach dem Blankwerden des Metallbades, nöthigenfalls Nachsetzen von Borax (S. 246).
Zink, silberhaltiges .	$^1/_4$	16	15—20	und mehr. (Siehe zinkische Erze.)
Zinnhaltige Erze	$^1/_4$—$^1/_2$	20—30	15—25	mit Nachsetzen von Borax oder Kali und mehrmaligem Verschlacken mit Blei (S. 244), Zusatz von Glätte beim Abtreiben, wenn bei zu langsamem Einschmelzen sich viel Zinnoxyd gebildet haben sollte.
Zinnlegirungen, s. Bronze.				

Nach den in vorstehender Tabelle angegebenen Verhältnissen werden im Allgemeinen Erze und Hüttenproducte in **Freiberg** und auf den **Oberharzer** Werken beschickt. Sonstige Beispiele sind nachfolgende:

Sonstige Beispiele.

Schemnitz. Bleihaltige Silbererze: $^1/_2$ Ctr. (5 Grm.) Erz, $^1/_2$ Ctr. Bleiglasfluss (S. 246), 6 Ctr. Villacher Blei, wovon $^1/_3$ mit dem Erz gemengt wird und $^2/_3$ als Decke dienen; dürre schwefelarme Erze und Schliege: wie die vorigen, nur noch 6—8 Pfd. Borax; schwefelreiche Geschicke: $^1/_2$ Ctr. Erz, $^1/_2$ Ctr. Bleiglasfluss, 6—8 Pfd Borax und 7 Ctr. Blei; kupfer- und schwefelreiche Geschicke: $^1/_2$ Ctr. Erz, 8 Ctr. Blei, $^1/_2$ Ctr. Glätte und 8—10 Pfd. Borax.

Przibram. Bleiglanz: $^1/_2$ Ctr. Erz, $2^1/_2$ Ctr. Blei; Bleiglanz mit Erden und Zinkblende: $3^1/_2$ Ctr. Blei auf $^1/_2$ Ctr. (5 Gramm) Erz, 10—30 Pfd. Boraxglas.

Müsen. $\frac{1}{2}$ Ctr. Erz mit 8 Ctr. Blei. bei einem Thonschiefer- und Schwerspathgehalt auch Borax; strengflüssige Kupferkiese und Fahlerze kommen hinten, leichtflüssige Erze vorn in die Muffel.

§. 114. **Verfahren beim Ansieden und Abtreiben.** Die abgewogene oder gemessene Menge Kornblei (S. 245) wird in zwei Ansiedescherben (Taf. VI. Fig. 75—78) getheilt, zur einen Hälfte das auf einer Vorwage (S. 101) abgewogene Probirgut ($\frac{1}{4}$—1 Ctr. oder mehr oder weniger, S. 241) hinzugefügt, beides sorgfältig gemengt, die andere Hälfte Blei darüber gestreut und oben darauf der nöthige Boraxzusatz (höchstens bis 20 Pfd.) gegeben. Bei dieser Art des Mengens von Blei mit dem Probirgute tritt namentlich bei specifisch leichten Probemehlen eine vollständigere Entsilberung ein, als beim Vermengen der letzteren mit dem ganzen Bleiquantum.[1]) In Schemnitz mengt man $\frac{1}{3}$ Blei mit dem Erz und deckt die übrigen $\frac{2}{3}$ darüber. Man setzt gewöhnlich 20—25 Proben auf einmal ein.

Beschicken.

Erstes Heissthun.

Mittelst der gewöhnlichen Kluft (Taf. VII. Fig. 127) werden die Ansiedescherben in die hellrothglühende Muffel eingetragen, abgeäthmete Kohlen vor erstere gelegt und bei geschlossener Muffelmündung in Gelbrothglühhitze, bei zinkischen und arsenikalischen Proben in möglichst hoher Temperatur (S. 246) eingeschmolzen. Zeigt die flüssige Masse (nach 15—20 Min. und mehr) eine völlig glatte Oberfläche ohne ungeschmolzene Partien, welche namentlich bei arsenikalischen Erzen am Rande haften, und ist das weissglühende stark dampfende Metallbad am Rande mit einem dunkleren, schmalen, nicht dampfenden glatten Schlackenring umgeben, so ist diese Periode beendigt.

Zu Anfang derselben schmilzt das Blei in der Masse nieder und nimmt dabei schon einen Theil des Silbers aus gediegen Silber, Schwefel-, Arsen- und Antimonsilber auf; Erden und fremde Schwefelmetalle gehen an die Oberfläche, erstere werden durch Borax verschlackt, letztere oxydiren sich bei dem nicht völligen Ausschluss der Luft zum Theil und die daraus entstandenen Oxyde, sowie gebildetes Bleioxyd nehmen an der Verschlackung durch Borax Theil. Der grösste Theil der Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle bleibt aber im geschmolzenen Zustande als Oxysulphuret theils in der Schlacke, theils in dem Blei aufgelöst. Höhere Schwefel- und Arsenmetalle entlassen Schwefel und Arsen als solche und Zink verdampft mit schön

1) Oestr. Ztschr. 1858. S. 362.

weiss brennender Flamme, während gleichzeitig schweflige, arsenige und antimonige Säure entweichen.

Während sich Zink ziemlich leicht verflüchtigt, so bleiben die letzten Antheile Antimon stets beim Blei demnächst zurück. Tellur lässt sich nur zum Theil verflüchtigen und verlangt zur Oxydation viel Blei. Verbindungen des Silbers mit Jod, Chlor und Brom geben zur Bildung von Dämpfen von Chlor-, Brom- und Jodblei Veranlassung.

Ein Rösten vor dem Zusammenschmelzen giebt kein grösseres Silberausbringen (S. 245) und ist unnöthig, da in der nachfolgenden Periode das gebildete Bleioxyd kräftig oxydirend wirkt. Zu Arany-Idka in Ungarn findet z. B. ein solches Rösten statt. Man beschickt $^1/_2$ Ctr. Erz mit 8 Ctr. granulirtem Villacher Blei und 15—20 Pfd. Borax, setzt 20—30 Proben in die Muffel, giebt so starke Hitze, dass das Blei schmilzt und die Erztheile auf die Oberfläche gehen, öffnet bei etwas geschlossenem Register die Muffelmündung, lässt 15—20 Min. abrösten und steigert dann während 20—30 Min. die Hitze bis zum Eintritt des völligen Fluss, wo sich dann um das weissglühende stark dampfende Metallbad ein glatter Schlackenring gebildet hat.

Kaltthun oder Verschlacken.

Zur Zerlegung der noch vorhandenen silberhaltigen Antimon-, Arsen- und Schwefelmetalle wird jetzt unter Erniedrigung der Temperatur der Luft Zutritt zum Schmelzgut gestattet, indem man die Muffel öffnet, die Kohlen vor den Scherben wegnimmt und nur in der Muffelmündung eine niedrige Kohle liegen lässt, damit die vorderen Scherben nicht zu stark abgekühlt werden. Hierbei bildet sich zunächst Bleioxyd, welches kräftiger als die zutretende Luft die Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle oxydirt und im Ueberschuss vorhanden sich mit den gebildeten Metalloxyden und der bereits vorhandenen Schlacke verbindet (S. 128), während das metallisch ausgeschiedene Silber sich im überschüssigen Blei ansammelt. Man nimmt die Zersetzung als beendigt an, wenn das Metallbad ganz oder nahezu mit Schlacke bedeckt ist (nach 20—30 Min.), wo dann keine oxydirende Einwirkung der Luft mehr stattfinden kann. Dieser Fall tritt zu früh ein und führt zu Silberverlusten, wenn man von vorn herein zu viel Borax anwendet, welcher gleich die Oberfläche zuschlackt, ohne dass die Oxysulphurete schon zerlegt sind. Bedarfs eines grösseren Zusatzes von Borax, so nimmt man, wie bereits bemerkt (S. 246), anfangs nur wenig,

lässt die Verschlackungsperiode in gewöhnlicher Weise verlaufen und setzt dann erst zur Auflösung im Ueberschuss gebildeter Oxyde, vorhandener basischer Erden oder Zinkoxyd etc. Borax nach. Die sich bei Nickelerzen nicht selten bildende strengflüssige Kruste schiebt man von Zeit zu Zeit zurück. Wird bei zinkischen Erzen die Schlacke zu steif, so legt man eine abgeäthmete Kohle auf die Probe, bis das Metallbad unter Verbrennen von Zink blank geworden ist und die Glättebildung beginnt. Bleibt bei arsenikalischen Erzen ein nicht völlig geschmolzener Rand, so streut man etwas Kohlenstaub oder Glätte auf denselben.

Je verwandter die Metalle zum Sauerstoff sind, um so leichter häufen sie sich zu Anfang im oxydirten Zustande an und können ein Erfrieren der Probe herbeiführen, z. B. Eisen, Zinn, Zink etc.

Wie oben angeführt (S. 237), setzt man zur Erzielung minderer Silberverluste lieber das Ansieden weiter fort und treibt einen kleineren Bleikönig ab, als einen grösseren bei abgekürztem Ansieden, wenn nur die Beschaffenheit der Scherben solches zulässt, indem dieselben zuletzt leichter durchgehen (S. 79).

Letztes Heissthun.

Auf das Kaltgehen folgt nun ein etwa 5 Min. langes Heissthun der Proben bei geschlossener Muffelmündung und verstärktem Feuer, damit sich Metall und Schlacke gehörig trennen. Dann nimmt man die Proben mit der Gabelkluft (Taf. VII. Fig. 128) heraus und lässt sie entweder auf dem Probenblech erkalten oder man giesst zur raschern Abkühlung den vollständig dünnflüssigen Scherbeninhalt in die mit Kreide oder Röthel ausgestrichenen Vertiefungen eines angewärmten eisernen oder kupfernen Giessbleches (S. 110) aus. Beim Entschlacken schlägt man die Bleikönige zu an den Kanten und Ecken abgestumpften Würfeln und untersucht die Schlacke durch Zerkleinern auf etwa noch eingemengte Bleikörner. Die Schlacke ist um so reicher an Silber, je weiter das Ansieden fortgesetzt worden. In der Schlacke ausgeschiedene weisse Partien sind seltener unzersetzter Quarz, als schwefelsaures Natron, durch den Schwefel der Erze und das Natron des Borax gebildet.

Zeigen sich die Könige beim Hämmern spröde, so hat entweder die Verschlackung nicht lange genug gedauert oder es hat an Blei gefehlt oder in Folge fehlender Hitze beim letzten Heissthun ist Glätte oder Schlacke mechanisch im Blei eingeschlossen geblieben. Bei einem Kupfergehalt des Probirgutes

geht immer ein Theil des Kupfers ins Blei und es bedarf dann der 16—17 fachen Menge Blei, um dasselbe in die Capelle zu führen. Der ganze Prozess des Ansiedens dauert $^3/_4$—$1^1/_4$ Stunde und mehr je nach der Strengflüssigkeit und Zersetzbarkeit des Probirgutes.

Abtreiben.

Man stellt in das vordere Drittel der nöthigenfalls ausgethonten Muffel (S. 51) 12 Capellen in 2 Reihen, in jede 6, auf, nachdem dieselben bei dem vorhergehenden Treiben bereits vor der Muffel auf dem heissen Stein *f* (Taf. II. Fig. 20) allmälig erhitzt sind, versetzt dieselben zur völligen Austrocknung (Abäthmen) und zum demnächstigen raschen Einschmelzen des Bleies bei geschlossener Muffelmündung innerhalb 15—20 Min. in helle Rothgluth und trägt dann die mit der Backenkluft (Taf. VII. Fig. 129) gefassten Könige von der rechten zur linken Seite zuerst in die vorderste, dann in die hinterste Capellenreihe, wobei ein gleichmässigeres Einschmelzen des Bleies stattfindet, als wenn man die heissere hintere Reihe früher, als die vordere kühlere besetzen wollte. Man thut auch wohl die Capellen Abends in den glühenden Ofen, nimmt sie andern Morgens heraus, bläst sie aus, wischt sie nach dem Erkalten mit dem Finger aus, setzt sie kurz vor dem Abtreiben wieder ein, macht sie rasch heiss und setzt dann die Bleikönige auf (Freiberg).

Stellt man mehr Capellen in eine Reihe, als 6 oder bildet man noch mehrere Reihen, wie dies zuweilen auf Hüttenwerken geschieht, wo viele Proben zu machen sind, so lässt sich den einzelnen Capellen keine so gleichmässige Temperatur ertheilen, was auf das Silberausbringen influirt (S. 236).

Nach dem Besetzen der Capellen giebt man bei geschlossener Muffelmündung eine starke Hitze, damit die Proben möglichst rasch antreiben, das heisst, das anfangs mit einer dunklen Haut überzogene Blei bei blanker Oberfläche raucht. Man gewinnt durch dieses starke Erhitzen an Zeit und verhütet, dass am oberen Capellenrande Bleitheilchen hängen bleiben, was bei zu langsamem Einschmelzen leicht eintritt. Ein starkes Erhitzen ist dann besonders erforderlich, wenn die Legirung viel unedle Metalle enthält, namentlich Zinn. Letzteres giebt beim langsamen Einschmelzen viel Zinnoxyd und um dieses in die Capelle zu führen, bedarfs dann eines Zusatzes von Glätte.

Nach dem Antreiben erniedrigt man zur Verminderung der Silberverflüchtigung rasch die Temperatur durch Schliessen der Zuglöcher bei Holzkohlen- und Koksöfen und durch Unterlas-

sung der Feuerung und Abstellung des Zuges bei Steinkohlenöfen (S. 50), öffnet die Muffelmündung, legt in dieselbe eine kleine Kohle und lässt Luft zu den Capellen treten, wobei sich zunächst das Blei oxydirt, das Bleioxyd an noch vorhandene fremde Metalle Sauerstoff abgiebt und deren Oxyde gemeinschaftlich mit dem Bleioxyd sich in die Capelle ziehen, während das Silber im metallischen Zustande demnächst grösstentheils zurückbleibt und nur ein geringer Theil durch Bleioxyd oxydirt mit demselben in die Capelle geht, wodurch der Capellenzug veranlasst wird (S. 236). Der Schmelzpunct des Bleies liegt bei 322°, der der Glätte bei etwa 980° C. Um anfangs die hohe Temperatur herabzustimmen, stellt man wohl kalte Ansiedescherben in mehreren Reihen neben und übereinander hinter die Capellen und nimmt sie später bei hinreichend gesunkener Temperatur wieder heraus oder man fährt mit einem Kühleisen (Taf. VII. Fig. 132) über den Proben langsam hin und her, indem man dasselbe ab und an in Wasser abkühlt. Bei richtiger Temperatur, in welcher die geringste Silberverflüchtigung (S. 237) und der mindeste Capellenzug (S. 237) stattfindet, entsteigt der röthlichbraun glühenden Capelle lebhaft wirbelnder Bleirauch, das gelbrothglühende Metall ist von einem schmalen dunkleren Glätterand umgeben und es bildet sich am Capellenrand Federglätte in nach dem Erkalten gelben dünnen Blättchen, die sich im Feuer dem geübten Probirer an ihrem Glanze deutlich zu erkennen geben. Die Federglätte setzt sich leichter an der dem kühlen Luftzuge, also der Muffelmündung mehr zugekehrten Seite an, kann aber auch nahe zu ringsum entstehen, wenn man durch Einsetzen von kalten Scherben hinter die Capellen deren hintere Seite abkühlt. — Bei zu hoher Temperatur steigt der kaum sichtbare Bleirauch gerade in die Höhe und wirbelt nicht, die Capelle ist weiss und weder Glätterand, noch Federglätte wahrzunehmen. Sinkt die Temperatur zu sehr, so zieht sich der Bleirauch langsam über die dunkelbraunen Capellen hin, der Glätterand wird bei dunkler Farbe zu stark und es ist dann Gefahr vorhanden, dass die Masse starr wird (die Probe erfriert), was namentlich bei einem grössern Kupfergehalt des Bleies leichter eintritt. Bei zu sehr gesunkener Temperatur legt man kleine Kohlen vor die Capellen oder schiebt diese mehr nach hinten, schliesst auch wohl kurze Zeit die Muffel und verstärkt die Feuerung. Dieselben Mittel wendet man auch an,

um eine bereits erfrorne Probe wieder zum Treiben zu bringen, bedeckt sie auch wohl mit einem Holzspan, dessen Flamme die Temperatur steigert, allein solche Proben sind, namentlich wenn die Legirung schon silberreicher geworden, wegen grösseren Silberverlusts zu verwerfen. Man sucht die richtige Regulirung der nach dem Antreiben zu hohen Temperatur dadurch am besten zu erzielen, dass man ohne zu schüren hinter die Capellen leere Scherben setzt. Sinkt die Temperatur zu sehr, so legt man kleine Kohlen bis zur Capellenhöhe vor, wirkt dies nicht genügend, so nimmt man die leeren Scherben wieder heraus und nur, wenn alles Dieses nicht helfen will, schürt man etwas bei Steinkohlenöfen. Bei Holzkohlenöfen wendet man zum Kühlen wohl ein Kühleisen an. Gegen Ende des Treibens, wenn die Glätteaugen grösser sind und das Metallkorn kleiner und strengflüssiger wird, erhöht man, ohne dass jedoch dadurch die Federglätte zum Schmelzen kommt und nicht der obere, sondern nur der untere Glätterand eingesogen wird, die Temperatur, damit die Körner hinreichend rein abblicken, d. h. an ihrer Unterseite kein metallisches Blei (**Bleisack**) oder Glätte haften bleibt, desgleichen letztere nicht oberflächlich, wo dann das Korn nicht den Glanz und die reine Farbe des Silbers hat, sondern gelblich und trübe erscheint [1]).

Gleich nach dem Einschmelzen ist die Masse in der Capelle mehr flach und zeigt oberflächlich nur kleine Pünktchen von Glätte; diese gestalten sich bei weiterem Fortgange des Prozesses auf der convexer werdenden Metallmasse zu an ihrem minderen Glanze deutlich wahrnehmbaren Schüppchen, welche nach dem Rande zu getrieben und von der Capellenmasse aufgenommen werden, indem die von Innen nach Aussen stattfindende treibende Bewegung dadurch entsteht, dass die oberflächlich abgekühlten Partien zu Boden gehen und aufsteigenden heisseren Platz machen. Gegen das Ende des Treibens werden, was man namentlich bei grösseren Körnern deutlich gewahrt, die Glättaugen grösser, erscheinen netzartig verbunden (**Blumen**) und verschwinden zuletzt unter wiederholtem Kommen und Weggehen eines Regenbogenfarbenspiels, mit dessen völligem Aufhören (**Blicken**) das Korn ruhig wird. Dieses Farbenspiel entsteht

1) Nach HOLLUNDER I, 268 pflegen die praktischen Probirer sprüchwörtlich zu sagen:

Kühle getrieben und heisser Blick
Ist der Probirkunst Meisterstück.

dadurch, dass sich in der dünnen Glättehaut das Licht bricht und reflectirt wird. Da bei der convexen Oberfläche des geschmolzenen Silbers dieser Ueberzug nach dem Rande zu immer stärker wird, so treten durch Lichtbrechung in den verschieden dicken Glätteschichten verschiedene Farben in einer gewissen Reihenfolge wiederholt hervor, bis alle Glätte eingesogen ist. Bei kleinen Silberkörnern gewahrt man diese Erscheinungen weniger deutlich, und man erkennt das Ende des Treibens daran, dass das beim Neigen der Capelle mittelst eines Hakens sichtbare Korn bei dunklerer Farbe ruhig erscheint.

Nach dem Blicken nimmt man die Capellen, wenn die darin enthaltenen Silberkörner klein sind, sofort heraus und setzt erstere in ihrer Reihenfolge auf das Probenblech; bei grösseren Körnern muss man die Capellen durch Vorziehen in der Muffel allmälig abkühlen, damit erstere nicht spratzen, was zu mechanischen Silberverlusten führt. Das Spratzen rührt davon her, dass flüssiges Silber Sauerstoff absorbirt und diesen bei plötzlicher Abkühlung und wenn es völlig fein geworden ist, rapide entlässt, wobei blumenkohlförmige Auswüchse auf der Oberfläche des Silbers entstehn, während der Sauerstoff bei langsamer Abkühlung und nicht völlig erstarrter Oberfläche entweicht, ohne ein Spratzen hervor zu bringen. Durch einen Blei- und Kupfergehalt im Silber tritt diese Erscheinung nicht ein, dagegen verhindert ein Goldgehalt das Spratzen nicht, wenn er nicht zu bedeutend ist. Von der Einwirkung eines Nickel-, Kobalt- und Kupfergehaltes beim Abtreiben war S. 244 die Rede.

Aus den noch heissen Capellen werden die Silberkörner mittelst einer Kornzange (S. 110) ausgestochen, mit der Kornbürste (S. 110) sorgfältig gereinigt, in ein mit Vertiefungen versehenes Blei- oder Stahlblech (S. 110) gelegt und auf der Kornwage (S. 100) auf ganze Tausendthle. oder $^{1}/_{4}$—$^{1}/_{8}$ Grän ausgewogen (aufgezogen), wobei man nöthigenfalls das Silberkorn von der Bleischwere zu den Gewichten legt.

Die Silberkörner, halbkugelförmig oder fast rund, müssen nach dem Abbürsten die reine Silberfarbe haben, sowie oberflächlich völlig blank sein, während sie unterwärts matt erscheinen. Gelbliche Farbe, wenn sie nicht von einem grösseren Goldgehalt herrührt, bei nicht völligem Glanze zeigt eine dünne Glättehaut an.

Nach dem Blicken noch längere Zeit forterhitzte Körner erleiden einen Verlust durch Silberverflüchtigung und auf der

blanken Oberfläche des flüssigen Kornes zeigen sich hier und da matte Erhabenheiten, welche sich immer mehr an einander reihend, die Oberfläche des erstarrten Kornes matt erscheinen lassen und nach PLATTNER eine Verbindung von metallischem Silber mit Silberoxyd zu sein scheinen. Bei einem Kupfergehalt breitet sich das Korn während des Blickens gewöhnlich etwas aus, kann aber oberflächlich eine ganz weisse Farbe zeigen. Ein geringer Tellurgehalt ertheilt dem Silberkorn eine gestrickte, graulich weisse matte Oberfläche.

Körner mit Wurzeln von Rissen in der Capelle pflegen an diesen bleihaltig zu sein. Das Silber ist nicht chemisch rein, sondern nur brandfein und enthält etwa 997—998 Tausendthle. reines Silber. Die Verunreinigungen im Silber, nach der Qualität des Probirgutes verschieden, compensiren in Etwas den Verlust durch Capellenzug (S. 236) und werden nicht weiter in Rücksicht gezogen. Ein durch Erhitzen des Korns mit Salpetersäure zu erkennender Goldgehalt (§. 128) ist in Abzug zu bringen.

Die von Metalloxyden mehr oder weniger vollgesogenen Capellen sind je nach den fremden Beimengungen verschieden gefärbt, z. B. bei reinem Blei gelb, bei kupferhaltigem mehr oder weniger schwarzgrün. Antimon bringt die Capelle leicht zum Bersten. Die in der Hitze rothe, unter der Abkühlung gelbe Federglätte erscheint darin in dünnen, elastisch biegsamen, stark glänzenden halbdurchsichtigen Blättchen, welche in lockerer Zusammenhäufung zuweilen schöne Gruppirungen bilden. Risse in den Capellen deuten auf unvollständige Trocknung oder mangelhaftes Capellenmaterial (S. 89) oder einen grösseren Antimongehalt des Werkbleies. An ihrem tiefsten Puncte zeigen sie da, wo das Silberkorn gelegen hat, einen schwarzen Fleck, welcher vielleicht von Silberoxyd herrührt, da hier die Capellenmasse am silberreichsten ist (S. 237).

Capellen aus Knochenmehl (oder statt dessen aus Fischgräten) nehmen etwa ein gleiches Gewicht Blei, in Glätte verwandelt, auf, solche aus Knochenmehl und Asche (S. 91) aber können das Doppelte Blei anziehen. Letztere leiten auch die Wärme weniger, brauchen deshalb minder heiss gehalten zu werden und setzen leichter Federglätte an. Sättigt sich eine zu kleine Capelle mit Bleioxyd, ohne dass schon alles Blei abgetrieben ist, so stellt man sie auf eine umgekehrte abgeäthmete leere Capelle, welche dann das übrige Bleioxyd einsaugt.

2. Kapitel.

Tiegelschmelzprobe mit Blei oder Bleiglätte.

Anwendbarkeit der Probe.

§. 115. Tiegelprobe. Dieses Verfahren, bei welchem eine geringere oder grössere Menge Probirgut mit Kornblei oder Bleiglätte, Reductions- und Solvirungsmitteln auf Schlacke und Werkblei in Thontiegeln verschmolzen wird, eignet sich besonders für Substanzen, welche das Silber im metallischen (gediegen Silber, silber- und goldhaltige Krätzen) und oxydirten Zustande (Schlacken) oder als Kerat (Chlor-, Brom-, Jodsilber) enthalten. Weniger geeignet, obgleich auch dafür empfohlen, z. B. von MALAGUTI und DUROCHER[1]), PETTENKOFER[2]) u. A., ist das Verfahren für Erze und Producte, in welchen Silber an Schwefel, Antimon oder Arsen gebunden ist, namentlich bei einem Eisengehalt, weil sich in der Schlacke Schwefelmetalle bilden, welche Silber zurückhalten. Durch einen Zusatz von Salpeter sucht man letztere zwar zu zersetzen, aber sicherer findet aus solchen Verbindungen, wie auch die Versuche von MARKUS[3]) dargethan haben, die Ausscheidung des Silbers beim Ansieden statt, während dagegen bei erstgenannten Substanzen das Tiegelschmelzen, namentlich bei geringeren Silbergehalten, schneller ausführbar ist und auch genauer sein kann, weil sich grössere Mengen Probirgut (25—50 Grmm. u. m.) auf einmal in Arbeit nehmen lassen. Dies empfiehlt sich besonders bei einem Material, welches das Silber in ungleicher Vertheilung enthält (gold- und silberhaltige Krätzen mit weniger als $1/2$ % Metall; reichere Krätzen geben nach der Ansiedeprobe genauere Resultate).

Die als Ansammlungsmittel für das Silber dienenden bleihaltigen Substanzen (Kornblei S. 131, Bleiglätte S. 132, Mennige S. 128, Bleizucker S. 132) sind entweder silberfrei oder silberhaltig. In letzterem Falle wird eine gleiche Menge davon, wie zur Probe genommen, ebenso wie diese mit Reductions- und Flussmittel geschmolzen, das erfolgende Blei abgetrieben und das Silberkorn davon beim Verwägen der Probenkörner zu den Gewichten gelegt.

1) MALAGUTI und DUROCHER, über das Vorkommen u. die Gewinnung des Silbers. Deutsch von HARTMANN. Quedlinburg 1851.

2) Bgwfd. XI. 49.

3) Oestr. Ztschr. 1856. S. 105.

Für verschiedene Substanzen lassen sich nachstehende Probirmethoden anwenden:

Probirverfahren.

Probe für Krätzen.

1) Silber und Gold enthaltende Krätzen mit einem Metallgehalt unter 1/2 %. Man thut nach SALOMON 10 Gramm Borax und 10 Gramm Weinstein in einen hessischen Tiegel (Viertelschoppentiegel S. 84) und darauf 20 Gramm Glätte, befeuchtet dann die Tiegelwände durch sanftes Anhauchen und dreht den Tiegel so lange, bis derselbe auf 2/3 Höhe einen Ueberzug von Glätte erhalten hat, um demnächst ein Hängenbleiben von Gold- und Silbertheilchen an den Wänden zu vermeiden. Sodann fügt man 15 Gramm Potasche und 25 Gramm der gehörig vorbereiteten Krätze (aus welcher das besonders zu probirende Siebgrobe mittelst eines sehr feinen Siebes ausgeschieden, S. 250) hinzu, mengt das Ganze gehörig mit einem breiten Spatel und giebt eine Decke von 10 Gramm Soda und darauf eine etwa 12 Mm. starke Lage Kochsalz. Zuletzt streut man noch ringsum an die Tiegelwände 5 Gramm Glätte. Man wiegt nur Krätze und Glätte ab und giebt die andern Ingredienzien dem Volum nach zu, nachdem man dessen Grösse nach vorangegangener einmaliger Abwage ungefähr bestimmt hat. Wiegt man nur 20 Gramm Krätze ab, so nimmt man kleinere Tiegel (kleine Fünfter S. 250). Der Windofen (S. 56) wird mit wallnussgrossen, am besten leichten Gaskoks gefüllt, diese, wenn sie durchgeglüht sind, festgestampft und 6—8 Tiegel — mittelst einer Tiegelzange (Taf. VII. Fig. 130d) zwischen deren gekrümmten Backen gefasst — so in die glühenden Koks eingesetzt, dass der Tiegelrand nur wenig aus denselben hervorragt. Die gekrümmten Backen der Zange müssen so lang sein, dass beim Aufdrücken der Rundung auf die Tiegelränder erstere nicht in die Schmelzmasse hineinragt. Nachdem der Ofen bedeckt, erhöht man die Temperatur allmälig, bis das Aufblähen der Masse vorüber ist, dann steigert man die Hitze 15—20 Min. möglichst rasch und hoch, damit die Proben dünn, blank und gleichmässig fliessen und im Ganzen etwa nach 1/2 Stunde fertig sind. Nach dem Erkalten des herausgenommenen Tiegels wird der Bleikönig entschlackt und abgetrieben, nöthigenfalls zuvor noch bei einem Antimon- oder Arsengehalt verschlackt. Kommt es auf sehr grosse Genauigkeit an oder liegen grosse Krätzposten vor, so stellt man eine Probe 5fach an, treibt die erhaltenen Könige (gewöhnlich gegen 22 Gramm schwer) ab, wiegt die Metallkörner und untersucht am besten im Gewichte stimmende 4 Körner

mittelst Salpetersäure auf Gold, dessen Menge demnach in 100 Gramm Probirgut bestimmt wird. Man findet auf diese Weise in Krätzen das Gold genauer, als durch jede andere Probe.

Als sehr zweckmässige Beschickungen werden auch folgende empfohlen:

a) 25 Gramm Krätze,
25 „ Mennige,
35 „ Fluss (bestehend aus 600 Grmm. Potasche, 200 Grmm. Borax, 100 Grmm. Glasgalle, 100 Grmm. Soda, 30 Grmm. Salpeter und 30 Grmm. Kohlenpulver).
Keine Kochsalzdecke.

b) Pariser Fluss, bestehend aus
25 Grmm. Krätze,
20 „ Kochsalz,
20 „ Soda,
20 „ Potasche,
25 „ Glätte,
10 „ Weinstein,
10 „ Glaspulver.

·obe für arme rdige Substanzen.

2) Erdige Substanzen (Fluthafter, Schlacken etc.) können ähnlich behandelt werden, wie die Krätzen, und zwar in grösseren Mengen. Sollten die Bleikönige Antimon oder Arsen enthalten, so werden sie vor dem Abtreiben nochmals verschlackt. Bei einem Schwefelgehalt des Probirgutes giebt man zur Beschickung ein Stückchen Eisendraht. — Zu Przibram wiegt man von Schlacken zweimal 1 Ctr. (10 Grmm.) ab, beschickt mit 16—17 Ctr. Glätte, 25 Pfd. Quarz und 2 Pfd. Kohlenstaub, schmilzt in einer Bleitute und treibt das erfolgende Blei (90—100 Pfd. von jedem Centner Schlacke) ab. Man giebt beim Schmelzen erst stärkere Hitze, wenn die Tuten rothglühend geworden sind, und nimmt sie heraus, wenn die Gasentwicklung völlig aufgehört hat (nach etwa 20 Min.). — In Freiberg mengt man 2 Ctr. Schlacken in einer Bleitute mit 3—4 Ctr. Potasche und Mehl, streut 5—8 Ctr. Kornblei darüber und giebt ein 3stündiges Windofenfeuer. — In ähnlicher Weise behandelt man auf den Oberharzer Hütten Fluthabgänge, indem man 2 Ctr. mit dem 3—4fachen Potasche und Mehl und je nach der Strengflüssigkeit mit 50—100 % Borax mengt, 2—3 Ctr. Kornblei darüber breitet, eine Kochsalzdecke giebt und bei allmälig gesteigerter Hitze $1^1/_2$—2 Stunden im Muffelofen in einem Blei-

scherben (S. 83) schmilzt, bis vollständig dünner Fluss eingetreten. Die von den mehrfach angestellten Proben erhaltenen Bleikönige können durch Verschlacken zu einem König concentrirt werden.

3. Kapitel.

Combinirte Blei- und Silberprobe.

§. 116. Allgemeines. Man untersucht das Probirgut nach einer der früher angegebenen Bleiproben auf Blei und treibt dieses ab. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung des Silbergehaltes in Bleiglätte, Mennige und reinerem Abstrich, giebt dagegen ungenauere Resultate bei geschwefelten Verbindungen, indem beim Verschmelzen derselben auf Blei Schwefelungen in der Schlacke bleiben, welche Silber zurückhalten. Aus diesem Grunde ist die Probe mit schwarzem Fluss und Eisen (S. 155) völlig zu verwerfen, dagegen giebt die Oberharzer Potaschenprobe (S. 152) bei bleireichen und nicht zu silberreichen erdenhaltigen Bleiglanzen (mit wenigstens 30—40 % Blei und nicht über 12 Pfdthl. Silber im Ctr.) Resultate, welche von denen der Ansiedeprobe nur unmerklich abweichen. Dieselben werden um so ungenauer, je mehr der Gehalt des Erzes an Blende, Schwefelkies, Kupferkies, Arsen-, Antimon-, Nickel- und Kobaltverbindungen zunimmt, wo dann aber auch die Potaschenprobe für die Bleibestimmung an Werth verliert.

Anwendbarkeit der Probe.

§. 117. Verfahren zur Untersuchung von Glätte, Mennige, Abstrich etc. Zu Przibram beschickt man 8 Ctr. (à 10 Gramm) Glätte mit 130 —140 Pfd. Quarz und 10 Pfd. Kohlenstaub, bedeckt mit Kochsalz, schmilzt ein, treibt die Körner von 2 Proben, jedes etwa 100—110 Pfd. schwer, auf einer Capelle ab und erhält so das Silber aus 16 Ctr. Glätte. Die Proben werden in den mässig rothglühenden Steinkohlenmuffelofen eingesetzt und die Hitze erst allmälig gesteigert, wenn die Tuten rothglühend geworden. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung, wovon man sich durch Herausnehmen einer Tute überzeugen kann, nimmt man die Proben (etwa nach 20 Min.) aus dem Ofen, weil sich sonst die Glätte leicht durchfrisst. —

Verfahren für oxydische Producte.

In Freiberg schmilzt man 4 Ctr. Glätte mit 3 Ctr. Potasche und Mehl und 5 –6 % Kohlenstaub unter einer Kochsalz-

decke und treibt den König ab, verschlackt auch wohl zuvor mehrere Könige.

Die von Abstrich oder Abzug auf diese Weise erhaltenen Bleikönige können so unrein sein, dass sie sich nicht direct abtreiben lassen, in welchem Falle man sie zuvor mit dem 4—8fachen Kornblei verschlackt.

Verfahren für Bleiglanz.

Von Bleiglanz mit Spuren von Silber und Gold empfehlen BERTHIER und PERCY[1]), 20 Grmm. mit 60 Grmm. Soda und 6 Grmm. Salpeter (S. 114) bei einer Kochsalzdecke zu schmelzen, wo dann bei reinem Bleiglanz statt 86,6 nur 75—78 % Blei ausgebracht werden, in dem Könige sich aber alles Gold und Silber findet.

II. Abschnitt.

Proben für silberhaltige Legirungen.

Allgemeines Probirverfahren.

§. 118. Allgemeines. Silberhaltige Legirungen können entweder direct ohne Zusatz (silberhaltiges Blei und Wismuth) oder mit Zusatz von Blei (silberreicheres Kupfer, Amalgam etc.) abgetrieben werden, oder sie bedürfen eines vorherigen Ansiedens mit Blei, wovon um so mehr zu nehmen, je schwerer oxydirbar die mit dem Silber verbundenen Metalle sind. So nöthigt, wie bereits bemerkt, silberhaltiges Kupfer der wenigstens 16fachen Menge Blei, um abtreibbar zu sein. Das Blei spielt hierbei dieselbe oxydirende Rolle, wie bei den vorhergehenden Proben, oxydirt die fremden Metalle und zieht sich mit den gebildeten Oxyden in die Capelle. Je nach der Strengflüssigkeit der beim Verschlacken (Ansieden) erzeugten Oxyde bedarfs auch eines grösseren oder geringeren Zuschlages von Borax und der Anwendung verschieden hoher Temperaturen. Manche Legirungen lassen sich nicht direct ansieden, sondern sie müssen zuvor erst oxydirt werden (silberhaltiges Zinn, Eisen etc.).

Beschickungsverhältnisse.

Die Beschickungsverhältnisse für silberhaltiges Blei (Frischblei, Probirblei, Werkblei, pattinsonirtes Blei etc.), silberhaltiges Zinn, Zink und Eisen, für Amalgame, silberarmes Kupfer (Schwarzkupfer, Gaarkupfer, Darr-

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 61. S. 435.

linge, Kiehnstöcke) und dessen Legirungen (Messing, Tomback, Bronze, Kanonenmetall, Argentan etc.) sind in der S. 247 mitgetheilten Tabelle angegeben; es bedarf deshalb im Folgenden nur noch einer näheren Beschreibung der auf trocknem und nassem Wege (S. 239) ausgeführten Proben für silberreicheres Kupfer (Billonprobe) oder kupferhaltiges Silber.

1. Kapitel.

Probe für kupferhaltiges Silber auf trocknem Wege (Münz-, Fein-, Barren-, Billonprobe).

§. 119. Allgemeines. Die hierher gehörigen Substanzen (Brand-, Blick-, Amalgamir-, Extractionssilber, Münzen mit über 500 fein und darunter, welche letzteren ärmeren aus Scheidemünzsilber oder Billon hergestellt werden etc.) werden direct mit Blei auf der Capelle abgetrieben. Verfahren.

Zur möglichst genauen Ermittelung des Silbergehaltes kommen folgende Puncte in Rücksicht: Hauptmomente.

1) Die Temperatur (S. 236). Um diese hinreichend in der Gewalt zu haben, wendet man einen kleineren Probirofen (Münzofen, Taf. I. Fig. 1—3, 8 u. 9) an und besetzt denselben jedesmal nur mit 2, höchstens 4 Capellen. Regelung der Temperatur.

2) Die Bleimenge. Da bei zu wenig Blei nicht alles Kupfer beseitigt wird und bei zu viel der Silberverlust (S. 236) steigt, so muss durch eine Vorprobe der Silbergehalt ungefähr ermittelt und dann aus durch die Erfahrung sanctionirten Tabellen ersehen werden, wie viel Blei bei dem gefundenen Silbergehalt anzuwenden ist. Bleimenge.

Nachstehende Tabelle von D'ARCET wird hierbei meist zum Anhalten genommen: Bleimengen-Tabelle.

Gehalt an Silber in 1,000 Theilen	Gehalt an Kupfer in 1,000 Theilen	Silber in der Mark Loth	Silber in der Mark Grän	Kupfer in der Mark Loth	Kupfer in der Mark Grän	Erforderliche Bleimengen fach.	Verhältniss des Bleies zum Kupfer in der Probe.
1,000	0,000	16	—	—	—	0,3	—
0,950	0,050	15	3,6	—	14,4	3	60 : 1
0,900	0,100	14	7,2	1	10,8	7	70 : 1
0,800	0,200	12	14,4	3	3,6	10	50 : 1
0,700	0,300	11	3,6	4	14,4	12	40 : 1
0,600	0,400	9	10,8	6	7,2	14	35 : 1
0,500	0,500	8	—	8	—		32 : 1
0,400	0,600	6	7,2	9	10,8	16—17	26,66 : 1
0,300	0,700	4	14,4	11	3,6	16—17	22,85 : 1
0,200	0,800	3	3,6	12	14,4	16—17	20,00 : 1
0,100	0,900	1	10,8	14	7,2	16—17	17,77 : 1
0,010	0,990	—	2,88	15	15,12	16—17	16,02 : 1
0,000	1,000	—	—	16	—	16—17	16,00 : 1

Auf einzelne Lothe berechnet, sind folgende Bleimengen zu nehmen:

16	15¾	15½	15	14	13	12	11	10	9	8löthig.
0,3	1	2	4,41	7,76	9,64	11,00	12,26	13,50	14,95	16,50 Blei.

Varrentrapp bedient sich folgender Bleimengen:

Gehalt der Legirung in Tausendth.	in Loth u. Grän		Vielf. Blei.
1000—950	15	9	4
950—900	14	9	6
900—850	13	9	8
800—750	12		12
750—650	11		14
600—0	10 u. weniger		16.

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass man zur Abscheidung des Kupfers um so mehr Blei anwenden muss, je grösser der Silbergehalt der Legirung. Je niedriger man die Temperatur beim Treiben hält, um so mehr Blei ist zu nehmen. Um ein reines Silberkorn zu erhalten, empfiehlt es sich des geringeren Silberverlustes wegen, lieber etwas mehr Blei zu verwenden und namentlich zu Anfang kühl zu treiben, als mit weniger Blei bei höherer Temperatur.

Form des Bleies.

Das Blei wird nicht als Kornblei, sondern für jede Probe in einem Stücke angewandt, indem man entweder von einer Stange möglichst silberfreien Bleies ein Stück von der erforderlichen Schwere abwiegt und die übrigen Stücke dann von gleicher Länge von der Bleistange abschneidet oder in kugel-

oder halbkugelförmigen Formen mit Nummern im Innern Bleistücke von verschiedenem Gewicht presst oder giesst, z. B. bei Anwendung von $^1/_2$ Grmm. Legirung von 1—16fach.

Gehalt der Münzen.

Da Münzen[1]) einen gesetzlich bestimmten Gehalt besitzen, so bedarfs zur Ermittelung der erforderlichen Bleimenge keiner besondern Vorprobe. Man nennt bei Münzen den Feingehalt das Korn, das Gewicht Schrot, die Abweichungen, welche Münzen in Schrot und Korn zeigen dürfen, ohne unrichtig zu sein, Remedium und endlich Münzfuss (Währung) die Anzahl Münzstücke, welche 1 Münzpfund (500 Grmm.) Feinsilber enthalten (30-Thalerfuss, 45-Guldenfuss in Oesterreich und $52^1/_2$-Guldenfuss in Süddeutschland). Es gehen 27 Thlr. auf das beschickte und 30 Thlr. auf das feine Pfund: 1 Thlr. wiegt 18,518 Grmm. und enthält 16,666 Grmm. Feinsilber. Bei Scheidemünzen sind 1 Pfd. Feinsilber enthalten in $34^1/_2$ Thlr., $51^3/_4$ österr. und $60^3/_8$ süddeutschen Gulden Bei Kupfermünzen darf aus 1 Ctr. Kupfer ein Nennwerth von 112 Thlr. oder 168 österr. oder 196 süddeutschen Gulden geschlagen werden. Courant unterscheidet sich von Scheidemünze dadurch, dass ersteres den wirklichen Gehalt an Feinsilber, der angegeben ist, enthält, während Scheidemünzen (Legirungen unter 0,500 fein) nicht den wirklich angegebenen, sondern wegen grösserer Münzkosten einen geringeren Gehalt besitzen, als angegeben ist, somit mehr Nennwerth als Realwerth besitzen. Dieser in den einzelnen Ländern verschiedene Gehalt variirt. Während Courant in allen den Ländern gilt, welche dafür gleichen Münzfuss besitzen, so gilt Scheidemünze nur in dem Lande, wo sie ausgeprägt ist.

Die Feingehalte einiger Münzen ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung:

		Tausendstel
Vereinsmünzen.	Deutsche Thaler, österr. und süddeutsche Gulden	900
	Norddeutsche $^1/_6$ Thlr., hannov. $^1/_{12}$ Thlr., österr. $^1/_4$ Guld.	520
	Oesterr. 10 Neukreuzer	500
	„ 5 Neukreuzer, preuss. $^1/_{12}$ Thlr.	375
	6 und 3 Kreuzer süddeutsch	333
	Preuss. u. hannov. ganze u. halbe Silbergr.	220
	1 Kreuzer süddeutsch	167
	Hamburg, 2 u. 1 Cour.-Mark	750
	„ 8 Schillinge	625
	„ 4 „	563
	„ 2 „	438
	Bremen, halbe Thaler (36 Grot)	$986^1/_2$
	„ Sechstel- u. Zwölftel-Thlr.	$739^7/_{12}$
	„ Groten	$281^1/_4$
	5, 2, 1, $^1/_2$ u. $^1/_4$ Franken	900
	Französ. kleine Silbermünzen	835
	Englisches Silbergeld	925
	Holland, $2^1/_2$, 1 u. $^1/_2$ Gulden	945
	„ 25, 10 u. 5 Cents	640

1) Karmarsch, mechan. Technologie. 1866. I, 564; Graham-Otto's Chemie, 2. Bd. 3. Abthlg. S. 859 (1863).

	Tausendstel
Griechenland, 5, 1, ½ u. ¼ Drachme	900
Schweiz, 2, 1 u. ½ Franken	800
Ostindien, 1, ½, ¼, ⅛ Rupien	916⅔
Norwegen, 1, ½, ⅕, 1/10 Speciesthaler	875
„ 4 u. 2 Schillinge	250
Türkei, 20, 10, 5, 2, 1 u. ½ Para	830
Italien, 5, 2, 1, ½, ¼ Lire = Franken.	
Dänemark, 2, 1, ½ Species	875
„ ⅓ Species	687½
„ ⅙ „	500
„ 1/12 „	375
Spanien, sämmtliche Silbermünzen	900
Portugal, „ „	916⅔
Nordamerika, 50, 25, 10, 5 Cents	900
„ 3 Cents	750
Petersburg, 1, ½, ¼ Rubel	868½
„ ⅕, 1/10, 1/20 Rubel	750
Kirchenstaat, Scudi u. Paoli	900
Schweden, 4, 2, 1, ½, ¼, 1/10 Species	750.

Das zu Silberarbeiten verwandte legirte Silber (Probesilber) muss folgende Feingehalte haben:

	Tausendstel
in Frankreich und Belgien	800 u. 900
„ England	925
„ Oesterreich, Baiern, Kurhessen, Frankfurt a. M.	812
„ Preussen, Sachsen, Hannover, Braunschweig, Bremen, Hamburg	750.

Das Remedium bei Vereinsthalern im Feingehalte darf nicht mehr als 3/1000 und im Gewichte 4/1000, bei Zweithalerstücken 3/1000 des Gewichtes betragen; bei ⅙ Thaler-Stücken resp. 5/1000 und 10/1000 für jedes Stück.

Capellenzug.

3) Der Capellenzug (S. 236). Dieser, je nach der Höhe der Temperatur, der Dichtigkeit der Capellen, der Menge des angewandten Bleies und dem Gehalte der Legirung variabel, ist namentlich bei reicheren Substanzen auf der Wage wahrnehmbar, wächst mit der Menge der unedlen Metalle, bis diese etwa die Hälfte des Silbers betragen, und nimmt dann wieder ab. Der Silberverlust beim Cupelliren würde noch grösser gefunden werden, wenn nicht das resultirende Silberkorn stets mindestens 1—2 Tausendtheile Blei und Spuren von Kupfer enthielte. Dieser Silberverlust muss nun für die Art und Weise, wie der Probirer arbeitet, ermittelt und der gefundene Feingehalt nach aufgestellten Correctionstabellen corrigirt werden. Solche erhält man auf die Weise, dass man chemisch reines Silber für sich, dann mit verschiedenen Mengen Kupfer und dem erforderlichen Blei abtreibt und den jedesmaligen Verlust ermittelt, den ersteres dabei erleidet. Derselbe wird alsdann dem gleichwerthigen Probe-

resultat hinzugerechnet. Soll diese Correction Vertrauen verdienen, so muss derselbe Probirer die Proben stets auf gleichen Capellen und bei nahezu derselben Ofentemperatur ausführen, was viel Uebung erfordert. Aendert sich etwas in den Verhältnissen, werden z. B. neue Capellen genommen, so muss man die Correctionstabelle auf ihre Richtigkeit prüfen, wenigstens durch Abtreiben einer bestimmten Menge von chemisch reinem Silber mit Blei.

Corrections-Tabellen.

In dem Probirlaboratorium der Münz- und Medaillencommission zu Paris ist nachstehende Correctionstabelle angenommen, welche im Wesentlichen auch in Deutschland[1]) zum Anhalten dient:

Wahrer Silbergehalt.	Durch die Capellenprobe gefundener Silbergehalt.	Verlust oder Silbermenge, welche dem durch Cupellation gefundenen Gehalte zuzurechnen ist.	Wahrer Silbergehalt.	Durch die Capellenprobe gefundener Silbergehalt.	Verlust oder Silbermenge, welche dem durch die Capellenprobe gefundenen Gehalt zuzurechnen ist.
1000	998,97	1.03	500	495,32	4,68
975	973,24	1,76	475	470,50	4,50
950	947,50	2,50	450	445,69	4,31
925	921,75	3,25	425	420,87	4,13
900	896,00	4,00	400	396,05	3,95
875	870,93	4,07	375	371,39	3,61
850	845,85	4,15	350	346,73	3,27
825	820,78	4,22	325	322,06	2,94
800	795,70	4,30	300	297,40	2,60
775	770,59	4,41	275	272,42	2,58
750	745,48	4,52	250	247,44	2,56
725	720,36	4,64	225	222,45	2,55
700	695,25	4,75	200	197,47	2,53
675	670,27	4,73	175	172,88	2,12
650	645,29	4,71	150	148,30	1,70
625	620,30	4,70	125	123,71	1,29
600	595,32	4,68	100	99,12	0,88
575	570,32	4,68	75	74,34	0,66
550	545,32	4,68	50	49,56	0,44
525	520,32	4,68	25	24,78	0,22

Sonstige Erfahrungen.

Bei Versuchen in Freiberg fand man, abweichend von den Angaben obiger Tabelle, bei Brandsilber den Verlust zu 0,0015—0,002 und in den mittleren Gehalten höher, als in der Tabelle, z. B. bei 750 Tausendthln. Gehalt und 16 Bleischweren zu 5,55 Taus., während die Tabelle 4,52 Taus. bei 11 Blei-

1) Graham-Otto's Chemie. 1863. Bd. 2. Abthl. 3. S. 867.

schweren nachweist. Nach PLATTNER giebt Feinsilber mit dem 5fachen Blei oft bis 0,009 Verlust, Brandsilber mit 937 Taus Feine und dem 5fachen Blei 0,0042 — 0,0059, Raffinatsilber mit 687 — 750 Taus. Feine und dem 14 — 16fachen Blei 0,0072 — 0,0083 Verlust.

Zu Arany-Idka in Ungarn rechnet man bei Amalgamationsrohsilber mit 600—700 Taus. Feine 7—10 Taus. Verlust wegen des Capellenzuges.

Oberharzer Brandsilber zeigte in der Ober- und Unterprobe, sowie in der Granalienprobe nachstehende Gehalte:

GAY-LUSSAC's Probe.			GAY-LUSSAC.	Trockne Pr.
Oberprobe.	Unterprobe.	Durchschn.	Granalienprobe.	
999,4	995,4	997,4	996,4	993,3
998,4	997,4	997,9	997,4	994,0
999,4	994,4	996,9	999,4	995,8
999,4	995,4	997,9	999,4	997,8

In der Berliner Münze ergab die GAY-LUSSAC'sche Titrirprobe gegen die trockne Münzprobe nachstehende Anzahl Tausendtheile mehr:

Bei	1000 — 950	Taus.	Silbergehalt	= 3½	Taus.	Differenz.
„	949 — 850	„	„	= 4	„	„
„	849 — 750	„	„	= 5	„	„
„	749 — 600	„	„	= 6	„	„
„	599 — 500	„	„	= 5	„	„
„	499 — 400	„	„	= 4	„	„
„	399 — 200	„	„	= 3	„	„
„	199 — 100	„	„	= 2	„	„
„	99 — 0	„	„	= 1	„	„

Das Silberkorn enthält etwa 2 Taus. Blei.

Capellenbeschaffenheit.

4) Die Beschaffenheit der Capellen (S. 89). Diese müssen höchst sorgfältig und möglichst gleichmässig hergestellt werden, indem man eine grosse Anzahl davon auf einmal aus demselben Material schlägt oder besser presst. Von ausgezeichneter Qualität sind die Capellen der Pariser Münze.

Probenehmen.

§. 120. Probirverfahren. Behuf Probenahme schmilzt man entweder die Legirung ein, nimmt eine Granalienprobe (S. 14) und wählt die getrockneten Granalien bis etwa zur Linsengrösse aus (gröbere Granalien plattet man wohl aus und trocknet das Zerschnittene, wenn ein mechanischer Wassergehalt darin vermuthet wird), oder man macht eine Aushiebprobe (S. 13),

indem man mittelst eines Hohlmeissels etwa 3 Gramm von zwei entgegengesetzten Seiten des Barrens, z. B. oben und unten, herausnimmt, beide Proben ausplattet, mittelst einer Schere in Schnitzeln schneidet, die man in eine Porzellan- oder Kupferschale fallen lässt, jede Probe für sich probirt und die erfolgenden Silberkörner zusammen verwiegt. Durch die Granalienprobe wird ein richtigerer Durchschnittsgehalt erzielt (S. 272).

Grösse der Einwage.

Man wiegt gewöhnlich von Legirungen mit von 800 - 1000 Tausendthln. Silbergehalt 1 Gramm und von solchen mit unter 800 Tausendthln. Gehalt, der erforderlichen grösseren Bleimengen wegen, nur ½ Gramm Legirung auf einer völlig richtigen, genau gehenden Wage (S. 100) ab. Am häufigsten nimmt man ½ Gramm als Einheit an, theilt dieses in 1000 Theile, wiegt 500 Taus. doppelt unter Umschalen unter den S. 21 angegebenen Vorsichtsmassregeln ab, wiegt die erfolgenden beiden Körner erst einzeln, dann zusammen und erfährt so den Silbergehalt in 1000 Theilen. Zur Aufnahme des Abgewogenen dienen aus sehr feinem Briefpapier (quadratische Stücken von etwa 25—30 Mm. Seite) hergestellte Tütchen (Skarnitzel), deren Spitzen so zusammengelegt oder zusammengedreht werden, dass man das Skarnitzel mit der Probirkluft daran fassen und auf die Capelle setzen kann.

Verfahren beim Probiren. Vorprobe.

Das Probirverfahren zerfällt in

1) die Vorprobe zur Ermittelung des ungefähren Silbergehaltes behuf Normirung der Grösse des Bleizusatzes. Je reicher die Legirung an Silber, um so weisser ist ihre Farbe, um so grösser das specifische Gewicht und die Geschmeidigkeit und um so geringer der Klang. Es kommen zur Anwendung:

Strichprobe.

a) die Strichprobe.[1]) Mittelst Probirnadeln, kleiner Stäbchen Legirungen von bestimmtem Gehalt an Silber und Kupfer, macht man auf einem schwarzen, harten, glatt geschliffenen Probirstein (Kieselschiefer, Basalt etc.) Striche, daneben solche von der zu untersuchenden Legirung und sieht zu, mit welcher Farbennüance der ersteren der Strich der letzteren übereinstimmt. Man hat gewöhnlich solche Probirnadeln mit 16, 15, 14 etc. bis 1 Loth Silbergehalt pro Mark und kann bei hinreichender Uebung auf die angegebene Weise die Gehalte bis auf ganze, ja selbst halbe Lothe abschätzen. Ein Gehalt

1) Mulder, die Silberprobirmethode. 1859. S. 302. — Hartmann's Probirkunst nach Chaudet. 1838 S. 140.

der Legirung an Arsen, Zink oder Nickel lässt dieselbe fälschlich reicher erscheinen, auch ist bei Münzen und verarbeiteten Silberwaaren die Oberfläche silberreicher geworden, als das Innere. Die Striche von unedlen weissen Metallgemischen geben mit einem Tropfen reiner Salpetersäure eine Lösung, welche bei Zusatz von Salzsäure klar bleibt, während bei einem Silbergehalt Trübung eintritt. Die Striche lassen sich von dem Probirstein mittelst Oels und Kohle oder mittelst eines auf Holz gezogenen Leders und Bimsteins abreiben.

Spec. Gew.

b) das specifische Gewicht[1]), weniger sicher als die Strichprobe, weil dasselbe nicht genau im Verhältniss zur Zusammensetzung der Legirung steht. Nach KARMARSCH ist die Probe am sichersten für Legirungen mit 375 — 875 Taus. Feingehalt, welche stark gehämmert oder öfters gewalzt sind. Man findet dann den Feingehalt in Tausendsteln bis auf 1 — 1⅓ % der Gesammtmasse genau nach der Formel $t = \frac{L - 8{,}814}{0{,}001667}$, worin L = dem specifischen Gewicht der Legirung.

Glüheprobe.

c) die Glüheprobe. Eine breit gehämmerte oder ausgewalzte Probe der Legirung wird auf einem Ansiedescherben unter der Muffel bei niedriger Temperatur ein wenig geglüht. Die Farbe bei 1000 Feingehalt ist alsdann mattweiss, bei 950 gleichförmig graulichweiss, bei 900 mattgraulichweiss mit schwarzen Streifen an den Rändern, bei 880 fast grauschwarz, desgl. bei 860, bei 840 und darunter gänzlich schwarz.

Abtreiben

d) die Cupellir- oder Abtreibeprobe. Man treibt etwa ¼ Gramm Legirung direct mit dem 16—17fachen Blei ab, was von allen Vorproben am sichersten zum Ziele führt.

Hauptprobe.

2) Hauptprobe. Nachdem der Ofen (S. 42) gehörig mit Kohlen gefüllt und in eine möglichst hohe Temperatur gebracht, zieht man zwei der im hintern Theil der Muffel (6 — 8 übereinander gestellten) abgeäthmeten Capellen (S. 94) bis in die Mitte derselben vor (nur bei Proben, welche einen nahezu gleichen Bleizusatz erfordern, macht man wohl 4 Capellen zurecht), besetzt sie rasch mit den Bleischweren (S. 268), lässt bei geöffneten Luftzügen und mit einer Kohle geschlossener Muffelmündung möglichst rasch antreiben und setzt dann mit einer Backenkluft sofort das in einem möglichst kleinen Skarnitzel

1) MULDER c. l. S. 302. — DINGL., Bd. 108. S 278. — KARMARSCH, mechan. Technologie. 1866. I, 69. BISCHOFF, das Kupfer. 1865. S. 278.

befindliche Probirgut in das hellglühende, stark dampfende Blei mit der Vorsicht, dass nichts auf dem Capellenrand liegen bleiben kann. (Um dieses noch sicherer zu vermeiden, setzt man wohl erst die Hälfte Blei auf, nach dem Antreiben das Skarnitzel und wenn das Papier verbrannt ist, die andere Hälfte Blei.) Nachdem bei mit Kohle geschlossener Muffelmündung das Papier des Skarnitzels verbrannt ist, zieht man die hellglühenden Capellen mittelst eines Hakens nach der Muffelmündung vor, schliesst die Luftzüge, legt in die Muffelmündung eine niedrige Kohle und kühlt die Proben anfangs mit einem Kühleisen (S. 109) zur Hervorbringung der für das Treiben richtigen Temperatur. Eine solche ist vorhanden und man hört dann mit dem Kühlen auf, wenn bei lebhaft wirbelndem Bleirauche und rothbraunem Capellenrande sich ein schmaler dunklerer Glättrand zeigt, dessen Stärkerwerden oder Verschwinden resp. auf zu niedrige oder zu hohe Temperatur deutet. (Manche Probirer wenden gar kein Kühleisen an, sondern reguliren die Temperatur nur mit den Luftzuführungsschiebern, indem sie die Capellen auf ihrem Platze stehen lassen oder vorziehen und vor die Muffelmündung eine Blechthür lose stellen). Aermere Legirungen können anfangs etwas heisser gehen, als reiche, und bedürfen auch zum Abblicken einer höheren Temperatur. Gegen das Ende steigert man durch theilweises Oeffnen der Züge und allmäliges Zurückschieben der Capellen die Temperatur so hoch, dass beim Blicken (S. 259) der Glätterand völlig verschwunden ist und wohl nur in einiger Entfernung vom Korne sich etwas Federglätte zeigt. Je mehr sich die Probe dem Blicke nähert, um so kugelförmiger wird sie und um so grösser die Glätteaugen. Kurz vor dem Starrwerden des Silbers, wenn die letzten grossen Puncte rasch nach dem Rande zu geeilt sind, rotirt das Korn plötzlich einen Augenblick rasch, glänzt stärker, erscheint hitziger, es zeigt sich wiederholtes Farbenspiel (Abblicken), dann hört jede Bewegung auf, das Korn steht, wird matt, erglüht noch einmal heller auf, als zuvor und wird dann starr, womit die Erscheinung des Blickens eingetreten ist. Behuf allmäliger Abkühlung der abgeblickten Proben zur Vermeidung des Spratzens (S. 260) zieht man die Capellen bis nahe an die Muffelmündung, hierauf in dieselbe und setzt dann erst dieselben auf ein kleines Probenblech. Da das Silber gerade in der Zeit, wo es blicken will, am meisten Sauerstoff absorbirt und dann leichter spratzt, so schliesst man wohl in diesem Augenblicke die Muffelmündung zur Hälfte mit

einem Vorsetzstein zur Abhaltung des Luftzutrittes. Gut gerathene Proben haben nahezu gleichzeitig geblickt, die Körner sind ohne Spratz, halbkugelförmig, silberglänzend, mit Andeutung von krystallinischer Beschaffenheit auf der Oberfläche, lösen sich ziemlich leicht von der Capelle los, sind unterwärts blasig und mattsilberglänzend ohne anhaftende Glättespuren, auch ist die Capelle am Boden trocken und glänzt nicht von bei zu niedriger Temperatur erstarrter Glätte.

Bei einem Bleigehalt sind die Körner mehr kugelförmig, als halbkugelig, lösen sich ganz leicht von der Capelle ab, die Oberfläche ist mit einem dunkeln Häutchen überzogen und die Unterfläche glatt glänzend. Fehlt es an Blei beim Abtreiben, so blicken die Proben schlecht, das flache kupferhaltige Silberkorn hat scharfe Ränder, haftet fester an der Capelle und zeigt oberflächlich graue oder schwarze Flecken von Kupferoxyd. Auch kann ein festes Anhaften an der Capelle dadurch eintreten, dass diese Risse oder Sprünge hat, in welche Metall eingedrungen ist (das Korn hat gewurzelt). Bei zu starkem Erkalten der Capelle haftet das Korn zuweilen durch erstarrte Glätte fest. Lässt man ein abgeblicktes Korn noch einige Zeit bei höherer Temperatur im Ofen, so entstehen auf dessen Oberfläche unter Verflüchtigung von Silber einzelne Erhabenheiten, und das Silberkorn erscheint nach dem Erkalten oberflächlich mattweiss, nach PLATTNER vielleicht von einer Verbindung von metallischem Silber mit Silberoxyd (überfeinem Silber).

Nach CHAUDET darf der Blick nach dem Aufhören des Regenbogenfarbenspiels weder zu rasch, noch zu langsam eintreten. Ist ersteres der Fall, so erscheint das Korn stellenweise matt und polirt, hängt an der Capelle fester an und ist unten häufig löcherig; in letzterem Falle zeigen sich auf der metallweissen Oberfläche des Kornes mehr oder weniger grosse Eindrücke, auch wohl Flecken von Kupferoxyd und dasselbe haftet stark an der Capelle.

Die beiden Körner werden mit einer Kornzange aus den Capellen ausgestochen, zur Entfernung etwa anhaftender Capellenmasse schwach gedrückt, so dass sie eine quadratische Grundfläche bekommen, mit der Kornbürste abgebürstet und erst einzeln, dann zusammen gewogen und der Capellenzug (S. 271) in Rücksicht gebracht.

Gut gerathene Proben müssen bei gleichmässiger Beschaffenheit des Probirgutes kaum merklich differirende Resultate geben:

sind die Proben von verschiedenen Stellen eines Barrens genommen, so können die beiden Körner um einige Tausendtheile differiren (S. 272).

In der Hannover'schen Münze äthmet man 8 Capellen, aus Holzasche und Knochenmehl bestehend, ab, zieht dann 2 abgeäthmete Capellen bis etwa 9 Cm. von der Muffelmündung entfernt vor, setzt die grössere Hälfte des Bleies ein, lässt antreiben, fügt die Legirung nach, setzt nach dem Verbrennen des Skarnitzels die andere Hälfte Blei auf, lässt wieder antreiben, legt hierauf eine kleine Kohle in die Muffelmündung, schliesst den untern Zug bis auf etwa 2,5 Cm. und überlässt sich die Probe selbst, ohne zu kühlen und sie vorzuziehen. Während des Treibens hält man die mit Zuglöchern versehene Stubenthür geschlossen. Mit fortschreitendem Abtreiben öffnet man den Zugschieber immer mehr und mehr, bis derselbe zuletzt ganz offen ist, wo dann auch behuf des Abblickens die Capelle etwas zurückgeschoben wird. Das Wirbeln des Bleirauches ist das Hauptkennzeichen für die richtige Temperatur. Zeigt sich gegen das Ende ein Glättrand, so legt man die Muffelmündung etwas zu. Gut getriebene Proben haben Federglätte. Während eine Probe treibt, wird eine andere abgewogen.

Platingehalt im Silber.

Bei einem Platingehalt im Silber nimmt das Treiben, wenn nicht mehr als 5 % davon vorhanden sind, fast seinen gewöhnlichen Verlauf, nur sind die Regenbogenfarben etwas weniger lebhaft und es blickt nicht ganz so vollständig. Bei mehr Platin, z. B. $^1/_{10}$ vom Silbergehalt, erfolgt kein Blick mehr, das Korn wird krystallinisch bei abgerundeten Rändern und mattweisser ins Gelbe ziehender Farbe. Kommt auf 3 Silber 1 Platin, so treibt die Probe bei dem sonst für Silber angewandten Feuergrade nicht mehr, das Treiben hört vor noch vollständiger Abscheidung des Bleies auf und das flache Korn wird höckerig und zeigt Auswüchse. Von der Scheidung des Silbers und Platins wird bei den Platinproben die Rede sein.

2. Kapitel.

Nasse Probe für kupferhaltiges Silber (Gay-Lussac'sche Probe).

Werth der Probe.

§. 121. Allgemeines. Aus bereits hervorgehobenen Gründen (S. 239) giebt für reichere Legirungen des Silbers mit Kupfer

die volumetrische Silberprobe von GAY-LUSSAC[1]) genauere Resultate, als der trockene Weg (S. 272), und sie ist deshalb in vielen Münzwerkstätten und zwar nahezu in derselben Weise eingeführt, wie die Probe schon 1830 von GAY-LUSSAC beschrieben. Erst neuerdings sind allerdings billigere, aber nicht immer zweckmässigere Apparate, bei denen z. B. die Silberhähne und Silberröhren resp. durch Kautschukquetschhähne und Glasröhren ersetzt worden, in Vorschlag gebracht, z. B. von MULDER[2]), MOHR[3]), LILL v. LILIENBACH[4]), ZIPPE u. A. Die LILL'schen Abänderungen sind zweckmässig. MULDER hat in dem unten citirten Werke auch sehr wichtige theoretische Erläuterungen zu dieser Probe gegeben und die Mittel kennen gelehrt, dieselbe bis auf $^1/_{20000}$ genau auszuführen.

Geschichtliches.

Neuerdings empfohlene volumetrische Proben, z. B. von SCHOFFKA[5]), PISANI[6]), VOGEL[7]) u. A. haben das alte GAY-LUSSAC'sche Verfahren nicht verdrängt.

Theorie.

Die GAY-LUSSAC'sche Probe beruht darauf, dass das Silber aus salpetersaurer Lösung durch Kochsalzlösung als Chlorsilber niedergeschlagen wird.

Man beginnt die Fällung des Silbers mit einer Normalkochsalzlösung, von welcher 100 C. C. bei 15° C. genau 1 Gramm chemisch reines Silber fällen, schüttelt klar und beendigt die Reaction mit einer 10fach verdünnteren Lösung (Zehntkochsalzlösung). Um einen etwaigen zu grossen Zusatz von letzterer wieder in Abrechnung zu bringen oder sonstige, unten näher bezeichnete Modificationen bei der Probe vornehmen zu können, bedient man sich einer der Zehntkochsalzlösung entsprechenden Zehntsilberlösung, welche 1 Milligr. Silber im C.C. enthält. Aus der Menge der verbrauchten Normalkochsalzlösung und der Zehntlösungen bei einer zu untersuchenden Legirung berechnet man alsdann den Silbergehalt derselben.

1) Vollständiger Unterricht über das Verfahren GAY-LUSSAC's, Silber auf nassem Wege zu probiren, bearbeitet von J. LIEBIG. Braunschweig 1833. — LIEBIG u. POGGENDORF's Handwörterb. d. Chem. 1859. VII, 911. — GRAHAM-OTTO's Chemie. 1863. Bd. 2. Abth. 3. S. 867.

2) Die Silberprobirmethode, chemisch untersucht von MULDER, übersetzt von GRIMM. Leipzig 1859. B. u. h. Ztg. 1859. S. 275.

3) MOHR, Lehrb. d. Titrirmethode. 1862. S. 339.

4) RITTINGER's Erfahrungen. 1860. S. 37.

5) Polyt. Centr. 1855. S. 1272.

6) B. u. h. Ztg. 1857. No. 15.

7) POGG., Ann. Bd. 124. S. 347; DINGL., Bd. 177. S. 250.

Die Klärung der Flüssigkeit beim Schütteln des Chlorsilbers erfolgt rasch, so lange noch Silbersalz in nicht zu geringer Menge vorhanden ist, und um so schwieriger, je geringer dieselbe; überschreitet man den Punct der vollständigen Fällung, so dass Kochsalz selbst in höchst geringem Ueberschuss vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit längere Zeit opalisirend.

Modificirende Einflüsse.

Von Einfluss auf das Proberesultat und deshalb in Rücksicht zu ziehen sind:

1) die Löslichkeit des gefällten Chlorsilbers in salpetersaurer Natronlösung. Bei Fällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch Kochsalz entsteht eine geringe Menge von salpetersaurem Natron, in welchem Chlorsilber etwas löslich ist und zwar steigert sich die Löslichkeit mit der Temperatur, weshalb das Fällen bei einer von 15 ° C. nicht viel abweichenden Temperatur vorgenommen werden muss. Zur Ausfällung von 1 Gramm Silber braucht man danach mehr, als die äquivalente Menge Kochsalz. Wenn man nur letztere anwendet, so bleiben nach MULDER bei 15 ° C. etwa 0,5 Tausendthl. Silber in Lösung und theilt man die geklärte Flüssigkeit in zwei Theile, so giebt in dem eine Zehntsilberlösung, in dem anderen Zehntkochsalzlösung einen Niederschlag (MULDER's neutraler Punct). Zur vollständigen Ausfällung von 1000 Milligr. Silber bei 15 ° C. braucht man also 1000,5 C.C. einer Kochsalzlösung, deren Titer durch Auflösen von 0,5414 Gramm Kochsalz zu 1 Liter Flüssigkeit bei 15 ° C. hergestellt ist, und findet also den Silbergehalt zu hoch Man hat somit, wenn alles Silber gerade vollständig ausgefällt worden, in Bezug aufs Aequivalent zu viel Kochsalz angewandt, so dass zugesetzte Silberlösung einen Niederschlag giebt, und es bedarf zur Zerlegung des überschüssigen Kochsalzes einer grössern als der gleichen Menge Zehntsilberlösung, nämlich gerade der doppelten (1 C. C.), wovon 0,5 C. C. auf das beim neutraen Punct noch unzersetzte und 0,5 C. C. auf die mehr hinzugefügten 0,5 C. C. Kochsalz kommen.

Um nun in der Praxis die aus den Löslichkeitsverhältnissen des Chlorsilbers entspringenden Fehler zu vermeiden, so stellt man neben den Hauptproben unter gleichen Umständen mit denselben eine Controlprobe mit chemisch reinem Silber in der später anzuführenden Weise an, wodurch der beregte Fehler, welcher durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron in der Nähe des neutralen Punctes entsteht, eliminirt wird, indem man bei der Controlprobe ebensoviel Kochsalz zu

viel braucht, als bei der Hauptprobe. Wesentlich dabei ist aber, dass man Haupt- und Controlprobe entweder immer mit Zehntkochsalz- oder mit Zehntsilberlösung beendigt. Man zieht Zehntkochsalzlösung in dieser Beziehung vor, weil bei Beendigung der Reaction durch Zehntsilberlösung der Niederschlag weniger schnell erscheint und die Flüssigkeit beim Schütteln schwieriger klar wird (S. 279). Wäre z. B. bei der Controlprobe der Versuch mit Zehntkochsalzlösung beendigt und es ergäbe sich bei der Hauptprobe ein Ueberschuss von Zehntkochsalzlösung, so dass die Reaction mit Zehntsilberlösung beendigt werden müsste, so setzt man einen Ueberschuss von letzterer mit bestimmtem Silbergehalt, der demnächst in Abzug gebracht wird, hinzu und hört mit Zehntkochsalzlösung auf oder man wiegt eine entsprechend grössere Menge einer neuen Probe ein, deren grösserer Silbergehalt zuletzt einen Zehntkochsalzlösungszusatz erfordert.

2) Die Temperatur. War die Normallösung bei 15° C. titrirt und besitzt sie zur Zeit des Versuches eine höhere oder niedrigere Temperatur, so bedarfs einer Correction des Resultates, indem bei Temperaturen unter 15° C. das Proberesultat einen Zusatz und bei über 15° C. einen Abzug erhält. Die Grösse desselben ersieht man aus Tabellen und zwar verdienen die MULDER'schen vor den GAY-LUSSAC'schen wegen grösserer Genauigkeit den Vorzug. Man umgeht aber jegliche Correction durch Anstellung der erwähnten Controlprobe, welche Differenzen in der Temperatur der Normallösung und auch der Probenflaschen unschädlich macht, wenn die Hauptproben gleich hinter den Controlproben her angefertigt werden.

3) Das Licht. Chlorsilber wird vom Licht rasch violett und dann schwarz gefärbt, wobei sich Chlor entwickelt und in wässriger Lösung Salzsäure entsteht, welche Silber niederschlagen kann. Man schützt deshalb die Probeflaschen mit dem Chlorsilberniederschlag thunlichst gegen das Licht, indem man sie in Vertiefungen eines Schrankes stellt oder beim Schütteln in eine Büchse steckt Man braucht jedoch in Betreff der Einwirkung des Lichtes nicht zu ängstlich zu sein, wenn man die Proben rasch ausführt.

§. 122. Verfahren beim Probiren. Hierbei kommen nachstehende Operationen vor:

Normallösungen. Normalkochsalzlösung.

1) die Bereitung der Normallösungen und zwar:

a) Normalkochsalzlösung. 100 C.C. derselben müssen bei 15° C. (oder 17,5° C.) 1 Gramm chemisch reines Silber

fällen und dieses ist der Fall, wenn 100 C.C. Lösung die 1 Grmm. Silber äquivalente Menge Chlornatrium = 0,541666 Grmm enthalten.

Man stellt aus reinem Steinsalz oder gereinigtem Kochsalz (S. 135) eine in der Kälte gesättigte Lösung dar, wovon 100 C.C. zwischen 10 und 20 ° C. 31,84 Grmm. Chlornatrium enthalten. Diese 31,84 Grmm. Chlornatrium fällen 58,7815 Grmm. Silber, wonach 100 C.C. gesättigter Salzlösung mit 5778,15 C.C. Wasser versetzt werden müssen, um 5,87815 Liter Flüssigkeit zu geben, von welcher 100 C.C. 1 Grmm. Silber fällen.

Um wegen des mühsamen Herstellens der Normallösung gleich für eine grössere Anzahl Proben, z. B. 500, eine hinreichende Menge Lösung zu bereiten, thut man in einen Schwefelsäureballon 50 Liter destillirtes Wasser, dazu 1 Liter gesättigte Kochsalzlösung und spült die Literflasche und den Trichter mit 7¾ Liter Wasser nach. Nachdem die Ballonmündung mit einem kautschuküberzogenen Kork geschlossen, schüttelt man vorsichtig, aber tüchtig um und prüft nun die noch unrectificirte Probelösung in nachstehender Weise auf ihren Titer, nachdem man sich dadurch eine vorläufige Zehntkochsalzlösung bereitet hat, dass man 1 C. C. obiger Lösung mit 9 C. C. destillirtem Wasser verdünnt.

Man löst unter den später anzugebenden Vorsichtsmassregeln in 2 Probeflaschen (Taf. VIII. Fig. 156) jedesmal 1 Grmm. chemisch reines Silber in 6—8 C.C. chemisch reiner Salpetersäure (S. 137) von 30—32 B. (1,26—1,28 spec. Gew.) bei etwa 100 ° C. auf, treibt mittelst eines kleinen Blasbalges die salpetrige Säure aus, lässt die Temperatur der Lösung bis zur Normaltemperatur, 15 ° C., sinken und fügt aus einer Pipette 100 C. C. der noch unrectificirten Kochsalzlösung von ebenfalls 15 ° Temperatur in jedes der beiden Probirgläser zu. Nach dem Schütteln und Klären der Flüssigkeit thut man in die eine Flasche mittelst einer in halbe CC. eingetheilten Pipette ½ C. C. der vorläufigen Zehntkochsalzlösung, in die andere ½ C. C. Zehntsilberlösung, durch Auflösen von 1 Grmm. chemisch reinem Silber in wenig Salpetersäure und Verdünnen bis zum Liter entstanden, so dass jedes C. C. davon einer 1 Milligr. Silber äquivalenten Menge Kochsalz entspricht. Entsteht mit ersterer eine Trübung von Chlorsilber, so ist die Normalkochsalzlösung noch zu schwach; wenn mit der Silberlösung, so ist die Normalkochsalzlösung zu stark. Die getrübte Flüssigkeit wird jetzt klar geschüttelt und

abermals $^1/_2$ C. C. der betreffenden Zehntlösung hinzugefügt und mit dem abwechselnden Schütteln und Zuthun von Zehntlösung fortgefahren, bis sich mit letzterer kein Niederschlag mehr zeigt.

Musste man z. B. ausser den 100 C. C. Normallösung noch 2,5 C. C. Zehntsilberlösung zusetzen, so ist die Normallösung zu stark und noch mit Wasser zu verdünnen, dessen Menge sich wie folgt berechnet: 100 C. C. der Kochsalzlösung fällen 1,0025 Grmm. Silber oder 1 Grmm. Silber wird von 99,7507 C.C. Kochsalzlösung präcipitirt. Man muss deshalb auf je 99,7507 C. C. Lösung 0,2493 C. C. oder auf die ganze im Ballon befindliche Flüssigkeit von 58750 C. C. 146,8 C. C. Wasser zusetzen. In ähnlicher Weise wird ein etwa erforderlicher Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung berechnet, wenn die vorläufige Normallösung zu schwach war und beim Versuch ein Zusatz von Zehntkochsalzlösung erfordert wurde.

Man muss nun diese Correction mit der adjustirten Lösung so oft, zuletzt bei Zusätzen von $^1/_{10}$ C. C. der Zehntlösungen wiederholen, bis erstere nur noch 1—1$^1/_2$ Tausendstel unter der Normalstärke angiebt. Es ist besser, dass die Lösung etwas zu schwach (etwa 1—1$^1/_2$ Tausendstel), als zu stark bleibt, damit man demnächst die Hauptprobe mit Zehntkochsalzlösung und nicht mit Zehntsilberlösung zu beendigen hat (S. 280). Man richtet es beim Adjustiren der Normallösung zweckmässig so ein, dass man Wasser und nicht gesättigte Kochsalzlösung zusetzen muss, weil sich sehr geringe Mengen der letzteren nicht mit Genauigkeit abmessen und ohne Verlust schwieriger einfüllen, auch weniger gut vermischen lassen.

Man bewahrt eine grössere Menge Normallösung besser in einer Anzahl mit Kautschukkapseln gut verschlossener, ganz damit gefüllter kleiner Flaschen auf, als in einem grossen Behälter, weil in letzterem, wenn er nicht gefüllt bleibt, verdunstendes Wasser sich an dem oberen Theil der Gefässwände in Tropfen absetzt und die Lösung concentrirter wird. Man muss in solchem Falle den Gefässinhalt stark umschütteln.

Zehntkochsalzlösung.

b) Zehntkochsalzlösung. 100 C. C. rectificirte Normalkochsalzlösung bringt man bei 15° C. in eine Literflasche, füllt diese bis an die Marke mit destillirtem Wasser und schüttelt tüchtig um. 1 C.C. derselben fällt 1 Milligr. Silber. Man bewahrt dieselbe in einem Glase auf, durch dessen Kork die in halbe C. C. getheilte Pipette hindurchgeht (Taf. VIII. Fig. 157.)

Zehntsilberlösung.

c) Zehntsilberlösung. 1 Grmm. chemisch reines Silber wird in 5 C. C. Salpetersäure gelöst, die Lösung mit destillirtem Wasser verdünnt, bei 15° C. in die Literflasche gebracht, das Lösegefäss wiederholt mit Wasser ausgespült, dieses in die Literflasche gethan, letztere bis zur Marke mit destillirtem Wasser gefüllt und tüchtig geschüttelt. 1 C.C. dieser Lösung entspricht der 1 Milligr. Silber äquivalenten Menge Kochsalz. Die Lösung wird wie die Zehntkochsalzlösung angewandt und muss gegen das Licht geschützt werden, namentlich wenn sie wenig freie Säure enthält.

Vorprobe.

2) Die Vorprobe. Um das richtige Gewicht von der Probesubstanz nehmen zu können, bestimmt man deren Gehalt, wenn er nicht ungefähr bekannt ist, bis auf 5 oder 6 Tausendstel durch eine der S. 273 angegebenen Vorproben, meist durch die Capellationsprobe unter Anrechnung des Capellenzuges. Auch kann man sich des gewöhnlichen Titrirverfahrens bedienen, indem man 1 Grmm. der Legirung in Salpetersäure löst, so lange Normalkochsalzlösung aus einer in 10tel C. C. getheilten Bürette zuletzt tropfenweise zufliessen lässt, als noch eine deutliche Fällung entsteht. Die verbrauchte Flüssigkeitsmenge giebt Tausendtheile Silber an, wenn man 10tel C. C. abliest. Auch kann man mit halben C. C. Normalkochsalzlösung voran- und etwas über die Grenze gehen und dann mit Tropfen einer Silberlösung zurücktitriren, welche in 1 Liter 10 Grmm. Silber enthält.

Erhehung der Probe auf 1000.

3) Berechnung und Abwägen der anzuwendenden Probemenge. Während man bei dem gewöhnlichen Titrirverfahren beliebige Mengen Substanz mit der Normallösung aus einer Bürette bis zum Eintreten der Endreaction versetzt, operirt man bei der GAY-LUSSAC'schen Probe mit constanten Mengen, mit 1 Gramm Silber in der anzuwendenden Menge Legirung. Letzteres Verfahren gewährt grössere Schärfe, weil man in einer gewöhnlichen Bürette mit grossem Durchmesser nicht so genau ablesen kann, als in dem engen Halse einer Pipette von grossem Volum.

Für die Hauptprobe nimmt man eine solche Menge Legirung, dass sie 1 Gramm oder 1—2 Tausendstel mehr reines Silber enthält, was sich nach den Resultaten der Vorprobe leicht berechnen lässt. Zur Ersparung der Rechnung hat GAY-LUSSAC Tabellen mitgetheilt, aus denen bei ungefähr bekanntem Silbergehalt die zu nehmende Probemenge zu ersehen ist.

Enthielt die Substanz nach der Vorprobe z. B. 920 Tausendtheile Silber, so würden für die Hauptprobe 1000 : 920 = x : 1000; x = 1,087 Gramm Legirung abzuwägen sein, welche 1 Gramm Silber enthalten.

Da es aus angeführten Gründen (S. 280) besser ist, das Ende der Hauptprobe durch Zehntkochsalz-, als durch Zehntsilberlösung herbeizuführen, so wiegt man einige Tausendtheile, etwa 1—2, von der Legirung mehr ab, in vorliegendem Falle z. B. 1,089 Gramm, wenn die Kochsalzlösung aus diesem Grunde nicht auch schon etwas schwächer hergestellt ist (S. 282).

Das Abwägen der richtig genommenen (S. 14) und gehörig vorbereiteten Probe (S. 12) geschieht auf einer sehr empfindlichen Wage (S. 100) unter den früher angegebenen Vorsichtsmassregeln (S. 21).

Auflösen der Probe.

4) Auflösen des Probirgutes. Die abgewogene Probesubstanz thut man in ein numerirtes cylindrisches Schüttelglas (Taf. VIII. Fig. 156) von 170—200 C. C. Inhalt (von etwa 10—15 Cm. Höhe und 5—5½ Cm. Weite) mit kurzem Hals und gut eingeschliffenem kugelförmigen und mit einer Nummer versehenen Glasstöpsel, der sich nach unten stark zuspitzt, fügt aus einer Pipette 6—7 C. C. reine Salpetersäure von 30° B. (1,26 spec. Gew.) hinzu und bringt bei etwa 100° C. im Wasserbade oder auf einem Sandbade die Legirung zur Lösung, wobei man nöthigenfalls, wenn die Gasentwicklung zu rapide sein sollte, das Glas schief stellt. Nachdem nun zur Austreibung der salpetrigen Säure mittelst eines kleinen Blasebalgs mit umgebogener Glasröhre am Kopfe ein gelinder Luftstrom in das Glas geblasen worden, stellt man die Flasche zur Abkühlung auf eine Holzunterlage und taucht sie, wenn dies nicht an der Luft geschieht, zur rascheren Abkühlung nach einiger Zeit in Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft. Hat die Flasche *h* (Taf. VIII. Fig. 158) letztere angenommen, so wird sie trocken abgewischt und in die auf einem angeschrobenen Schlitten *D* hin und her bewegliche Blechhülse *g* gestellt.

Behuf der Controlprobe bringt man in ganz ähnlicher Weise 1 Gramm chemisch reines Silber in 5 C. C. Salpetersäure zur Auflösung.

Titriren.

5) Titriren der silberhaltigen Lösungen. Hierzu dient der von GAY-LUSSAC construirte Apparat (Taf. VIII. Fig. 158—160). Das mit einer Kapsel *a* lose überstülpte und mit einer Luftzuführungsröhre *n* versehene gläserne Standgefäss *A*

von etwa 40—45 Cm. Höhe und 25—30 Cm. Weite oder grösser, wohl mit einer Skala äusserlich versehen, enthält die Normalkochsalzlösung. Behuf Füllung der 100 C. C. enthaltenden Pipette *B* öffnet man, indem man die Spitze *k* derselben mit dem Finger schliesst, die in silbernen Röhren befindlichen Hähne c und *d*, sowie den Lufthahn *e*, welcher die in der Pipette enthaltene Luft seitlich nach aussen entlässt, während sich erstere füllt. Damit kein Schaum in derselben entsteht, lässt man das Ende der silbernen Röhre etwas in die Pipette und nach deren Wand hin gezogen einragen (Fig. 160 bei y), wo dann der Strahl am Glase niederläuft.

Sobald die mittelst des an der Wand befestigten Stativs *C* festgehaltene Pipette sich bis etwas über die Marke *b* gefüllt hat, verschliesst man die Hähne *d* und *e* und nimmt den Finger bei *k* weg, wo dann keine Flüssigkeit ausläuft. Jetzt lässt man durch ganz allmäliges Oeffnen einer durch die Schraube *f* verschliessbaren Oeffnung Luft über die Kochsalzlösung in der Pipette, bis der dadurch sinkende Flüssigkeitsspiegel mit dem tiefsten Puncte der Krümmung sich genau an der Marke *b* befindet, worauf man *f* rasch schliesst. Dabei liegt die Spitze *k* der Pipette an dem Schwämmchen *w* des auf dem mit Fett bestrichenen Schlitten *D* vorgezogenen Wischers an, welcher in einem Blechgefässe *E* zur Aufnahme abtröpfelnder Flüssigkeit steht.

Sobald der Flüssigkeitsspiegel bis zur Marke gesunken ist, schiebt man das in dem Blechgehäuse *g* befindliche offene Probeglas sofort unter *k* (Fig. 158), ohne dass die Pipette den Glashals berührt, öffnet den Lufthahn *e* (an dem Apparat fehlt zuweilen der Lufthahn *e* ganz und es muss dann *f* seine Function vertreten) momentan ganz und lässt die 100 C. C. Kochsalzlösung aus der Pipette in einem Strahle in das Glasgefäss *h* laufen. Nach dem Aufhören des Strahles schiebt man das Glas zurück, ohne abzuwarten, ob später noch ein Tropfen fällt.

Die Pipette *B*, welche mittelst der Zwinge *p* gehalten wird und an deren Stäben *q* in den horizontalen Armen *r* des Stativs *C* hin- und hergeschoben werden kann, muss vollständig rein und vorher mit Normallösung ausgewaschen sein. Netzt sie sich nicht überall gleichmässig, indem sich vielleicht zum Schmieren der Hähne verwandtes Fett (Gemisch von Wachs und Unschlitt) herabgezogen hat, so muss sie auf die S. 97 angegebene Weise gereinigt werden.

Man setzt jetzt auf das herausgenommene Glas *h* den mit destillirtem Wasser befeuchteten Stöpsel (Fig. 156) und schüttelt die trübe Flüssigkeit, indem man den Zeigefinger über den Stöpsel legt, in kurzen Stössen kräftig gegen den oberen platten Glasrand unter dem Halse, damit sich das Chlorsilber rasch zusammenballt und die Flüssigkeit darüber sich völlig klärt. Dies wird befördert, wenn die Wölbung des Glases unter dem Halse möglichst flach ist, wo dann das Chlorsilber fester dagegen schlägt. Zur Abhaltung des Lichtes thut man das Glas wohl in eine Blechbüchse und schüttelt sie; bei rascher Ausführung der Probe ist aber diese Vorsichtsmassregel kaum nöthig.

Sind mehrere Proben auf einmal anzustellen, so bedient man sich eines Schüttelapparates von GAY-LUSSAC oder MULDER.

Bei MULDER's Apparat (Taf. VIII. Fig. 163, 164) ist auf einem nach oben zugespitzten 0,2 Met. hohen, auf einem Tische befestigten Holzblock *a* ein 1 M. langes und 0,15 M. breites Brett *b* im Mittelpuncte durch ein Charnier *c* schaukelartig beweglich gemacht. An dem einen Ende des Brettes befindet sich eine Handhabe *d*, auf dem anderen schraubt man zu beiden Seiten quer über das Brett je einen hölzernen Kasten fest. Jeder der beiden Kästen nimmt in 6 mit Tuch ausgefütterten Fächern 6 Flaschen auf. Nachdem letztere eingesetzt, spannt man einen dicken, schwarzen, oben mit einem Streifen von vulkanisirtem Kautschuk versehenen Tuchlappen über dem Kasten aus und befestigt letzteren mittelst Schrauben, um ein Abspringen der Stöpsel zu vermeiden, oder man setzt auf die Kästen *e* ausgefütterte Holzdeckel *f* mit Leitstäben *h* in Leitungen des Kastens, welche erstere dann durch Schrauben festgeklemmt werden.

Der Apparat erhält mit der Hand bei *d* eine kräftige stossweisse Bewegung, worauf sich die Flüssigkeit in den Gläsern alsbald klärt. Unter den Kästen befindet sich auf dem Tische *k* eine Feder.

Der complicirtere, wenig kräftiger wirkende GAY-LUSSAC'sche Schüttelapparat (Taf. VIII. Fig. 162) von Blech enthält an einer Handhabe *a* 10 cylindrische Fächer *b*, hängt an einer Schwungfeder *c* und wird durch Anfassen mit beiden Händen bei *a* heftig auf- und nieder bewegt. Man befördert wohl die Bewegung durch eine gewundene Schwungfeder *d*, welche am Boden und am Schüttelapparat befestigt ist. Die Flaschen

werden mit Keilen in den Fächern befestigt, auch wohl zum Festhalten der Stöpsel mit einer Kautschukplatte überspannt.

Nachdem sich die Flüssigkeit über dem Chlorsilber völlig geklärt hat, beendigt man sowohl bei der Control-, als bei der Hauptprobe, welch erstere man der letzteren vorangehn lässt, das Titriren mit Zehntlösungen.

Bevor dasselbe näher beschrieben wird, möge noch eines einfacheren, leichter und billiger herzustellenden Apparates, als des Gay-Lussac'schen, hier Erwähnung geschehen, welcher in der Praxis mehrfach angewandt wird. Die Buchstaben in der Fig. 161 Taf. VIII. haben dieselbe Bedeutung, wie in Fig. 158. Statt des Tubulus *m* am Boden der Flasche *A* (Fig. 158) ist ein Schwefelsäureballon *A* (Fig. 161) mit Kautschukpfropfen zu verwenden, welcher ein Wasserventil *a* und eine heberförmige Abflussröhre *n* enthält. Die silbernen Röhren *F* und theilweise auch *G* und die Hähne *c* und *d* (Fig. 158) sind zum Theil resp. durch solche aus Kautschuk und Quetschhähne d (Fig. 161, 161a) versehen, dagegen bewegen sich die Hähne *f* und *e* in Silber oder Messing.

Wie Fig. 160a zeigt, wird die Röhre *i* mittelst Kautschukrohres *k* und Quetschhahnes *d* mit einem kurzen Stück Glasrohr *w* verbunden, dessen ausgezogenes enges gekrümmtes Ende *y* in die Pipette *B* hineinragt und den Flüssigkeitsstrahl gegen deren Wand entlässt. *e* weiter Lufthahn und *f* enger Lufthahn in Silber- oder Messingfassung.

Um die Kochsalzlösung im Standgefäss *A* (Fig. 158, 161) auf der Normaltemperatur von 15° C. zu erhalten, wendet man als solches wohl eine dreihalsige Flasche an; durch die eine Oeffnung geht die Heberröhre *n* bis auf deren Boden; in der zweiten Röhre steckt ein Thermometer und in der dritten ein Wasserverschluss *a* (Fig. 161). Die Flasche ist in einem grösseren Wasserbehälter festgestellt, in welchen man je nach Erforderniss durch Hähne wärmeres oder kälteres Wasser ab- und zulassen und so eine Temperatur von 15° erhalten kann.

a) Fertigtitriren der Controlprobe (S. 284). Da man die Normalkochsalzlösung absichtlich etwas zu schwach gelassen hat (S. 282), so bedarfs, wenn die Temperatur derselben von der Normaltemperatur nicht wesentlich abweicht, zur vollständigen Ausfällung des in Lösung gebrachten 1 Grammes chemisch reinen Silbers eines Zusatzes von Zehntkochsalzlösung und zwar fügt man, — nachdem durch passendes Schwenken der

Flüssigkeit an den Wänden des Probeglases und am Stöpsel anhaftende Chlorsilbertheilchen niedergespült sind und der abgenommene Stöpsel an seiner schmalsten Stelle in eine Zwinge *b* (Fig. 155) geschoben ist, — zunächst mittelst einer bis an die Marke *a* (Taf. VIII. Fig. 157) 1 C. C. fassenden und in einem Korke in dem Zehntkochsalzlösungsglase befindlichen Pipette *b* 1 C. C. Zehntlösung zur Silberlösung, indem man die Pipettenspitze innen an den Hals des Glases anlegt. War noch Silber vorhanden, so entsteht auf der Oberfläche der gegen nicht directes Sonnenlicht betrachteten Flüssigkeit eine schwache milchige Trübung, bei gelindem Umschwenken als weisse Wolke sichtbar. In solchem Falle schüttelt man, nachdem der Hals des Glases mit destillirtem Wasser nachgespritzt und der Stöpsel aufgesetzt worden, so lange bis sich die Flüssigkeit über dem Kochsalz wieder geklärt hat und fügt in vorhinniger Weise so oft jedesmal 1 C. C. Zehntkochsalzlösung zu, bis keine Trübung mehr erfolgt. Man rechnet dann das letzte C. C., welches keine Trübung mehr erzeugte, als überschüssig zugesetzt ab und das vorhergehende nur halb an.

Waren z. B. 3 C. C. Zehntkochsalzlösung im Ganzen zugesetzt, so bringt man nur 1,5 in Anrechnung, d. h. 1000 Silber werden durch 1001,5 Zehntkochsalzlösung bei der derzeitigen Temperatur ausgefällt.

Diese Berechnung gründet sich auf Folgendes. Erzeugte das zweite C. C. noch eine Trübung, nicht aber das dritte, so beweist dies, dass nach Fällung von 1 Gramm Silber durch 100 C. C. Normallösung noch mindestens $^1/_{1000}$ Grm. Silber in der Flüssigkeit zurückgeblieben sind. Da auch das zweite C. C. Zehntlösung noch eine Trübung hervorgebracht hat, nicht aber das dritte, so ergiebt sich, dass höchst wahrscheinlich die Flüssigkeit nicht völlig $^2/_{1000}$ Grm. Silber enthielt und dass man der Wahrheit bis auf $^1/_2$ Tausendstel nahe kommt, wenn man $1^1/_2$ Tausendstel Grm. Silber in der Flüssigkeit annimmt, so dass der wirkliche Feingehalt 1000 + 1,5 beträgt.

War die Kochsalzlösung ursprünglich zu stark oder hat dieselbe bei richtiger, etwas zu schwacher Beschaffenheit während des Versuches eine mehrere Grade unter der Normaltemperatur von 15° C. liegende Temperatur, während sie bei 15° C. bereitet war, und ist sie also dichter geworden, so würde es zum Fertigtitriren statt eines Zusatzes von Zehntkochsalz- eines solchen von Zehntsilberlösung bedürfen. Da man dies aus

angegebenen Gründen (S. 280) zu vermeiden sucht, so fügt man zu der Lösung von 1 Grm. Silber einige C. C. Zehntsilberlösung und beendigt dann den Versuch in vorhinniger Weise mit Zehntkochsalzlösung.

Fügte man z. B. zur Lösung von 1 Grm. (1000 Thln.) Silber 3 C. C. Zehntsilberlösung und verbrauchte zur Hervorbringung des Reactionsendes nach Abrechnung des letzten ganzen und des vorhergehenden halben Zehntels 4 C. C. Zehntkochsalzlösung, so entsprechen 1003 Silber 1004 verbrauchter Salzlösung.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, kommt man am einfachsten zum Ziele, wenn man die Normallösung um 1—1$^1/_2$ Tausendtheil zu schwach macht, um gerade 1000 Silber zu fällen, und den Versuch bei einer von der Normaltemperatur nicht viel abweichenden Temperatur ausführt.

Durch nochmalige Wiederholung der Controlprobe mit einer neuen Menge (1 Grm.) Silber überzeugt man sich nöthigenfalls von der Richtigkeit des beim ersten Versuche gefundenen Titers der Normallösung.

Das in der Glasröhre *i* (Taf. VIII. Fig. 158, 161) eingeschlossene Thermometer dient zur Bestimmung der Temperatur der Normalkochsalzlösung, um nach derselben den Coefficienten aus Tabellen (S. 280) zu ersehen, welcher zu- oder abgerechnet werden muss. Wird eine Controlprobe gemacht, so ist dies nicht nöthig, wie bereits bemerkt.

b) Fertigtitriren der Hauptproben. Sofort nach Beendigung der Controlprobe, also unter möglichst gleichen Verhältnissen hinsichtlich der Temperatur der Probelösung und der Probeflaschen, nimmt man die Hauptproben in Angriff, lässt zunächst in dieselben der Reihe nach 100 C. C. Normalkochsalzlösung aus der Pipette *B* (Fig. 158) einlaufen, stellt die Gläser zur Abhaltung des Lichtes der Nummernfolge nach in Vertiefungen *a* (Taf. VIII. Fig. 155) eines Schrankes A, setzt die Stöpsel auf, schüttelt klar, schwenkt anhaftende Chlorsilbertheilchen von den Wänden und dem Stöpsel los, nimmt die Stöpsel ab, setzt die Gläser in die Vertiefungen des Schrankes, schiebt die zugehörigen Stöpsel in die entsprechenden Zwingen *b* an dem Brette c ein, fügt zu jeder Probe 1 C. C. Zehntkochsalzlösung, schüttelt bei aufgesetztem Stöpsel klar und verfährt sonst, wie bei der Controlprobe, bis das letztzugesetzte C. C. keine

Trübung mehr giebt. Man rechnet dieses dann ebenfalls gar nicht und das vorhergehende halb.

Zum Notiren der gebrauchten C. C. Zehntlösung durch Kreidestriche dient eine schwarze Tafel *d*, deren Abtheilungen den Löchern *a* entsprechen. Die fertig titrirten Proben stellt man der Reihenfolge nach auf das Brett *c*.

Statt einer nur 1 C. C. haltenden Pipette (Taf. VIII. Fig. 157) wendet man wohl eine solche mit 2 einzelnen C. C. Inhalt an und versieht dann mittelst derselben sogleich 2 Proben mit je 1 C. C.

Wie bereits (S. 283) bemerkt, hat man von der Probesubstanz selbst bei richtiger, etwas zu schwacher Normalkochsalzlösung so viel abgewogen, dass sie 1—2 Tausendtheile mehr, als 1 Grm. chemisch reines Silber enthält, damit das Titriren mit Zehntkochsalzlösung beendigt wird.

Sollte, etwa in Folge einer ungenauen Vorprobe, ein Zusatz von Zehntsilber- statt Zehntkochsalzlösung erforderlich sein, so fügt man einige C. C. von ersterer zur Silberlösung, titrirt mit Zehntkochsalzlösung fertig und bringt die hinzugefügten C. C. Zehntsilberlösung wieder in Abzug, insofern man nicht überall vorzieht, eine neue etwas grössere Probemenge mit grösserem Silbergehalt einzuwägen.

Damit sich die Fehler wegen Löslichkeit des Chlorsilbers eliminiren, muss bei Control- und Hauptprobe die Beendigung des Titrirens gleichmässig geschehen (S. 280), entweder bei beiden mit Zehntkochsalz- oder bei beiden mit Zehntsilberlösung, am besten mit ersterer.

Sonstige Fehler, welche aber bei Wiederholung der Probe leicht gefunden werden, können entstehen, wenn die Normallösung aus der Pipette nicht in einem Strahle oder sonst unvollständig ausfliesst, wenn sich letztere nicht immer gleichmässig benetzt (S. 285), wenn man am Theilstrich der Pipette nicht genau abliest oder wenn Luftbläschen in derselben bleiben. Da bei aller Aufmerksamkeit nicht zu vermeiden ist, dass der nach dem Ausfliessen der Normallösung aus der Pipette in deren Spitze zurückbleibende Tropfen bald grösser, bald kleiner ausfällt, so werden hieraus geringe Differenzen entstehen, deren Einfluss dadurch umgangen wird, dass man den Feingehalt nur nach ganzen Tausendtheilen angiebt.

Berechnung der Probe.

Ein Brandsilber enthalte nach der Vorprobe (Abtreibeprobe 993 und incl. des Capellenzuges 996 Tausendstel Silber, so

würde man zur Gay-Lussac'schen Hauptprobe 1004 Milligr. Brandsilber einwägen müssen, in welchen gerade 1 Grm. chemisch reines Silber ist (1000 : 996 = x : 1000, x = 1004). Man verbrauche nun zur völligen Ausfällung des Silbers 100 C. C. Normalkochsalzlösung (= 1000 C. C. Zehntkochsalzlösung) aus der Hauptpipette und 3 C. C. Zehntkochsalzlösung aus der kleinen Pipette, bis das letzte C. C. keine Trübung mehr giebt, — so sind zur Fällung des Silbers in 1004 Milligr. Legirung, da man das letzte C. C. gar nicht und das vorhergehende nur halb rechnet, 1001,5 C. C. Zehntkochsalzlösung, von welchen jedes 1 Milligr. Silber entspricht, verbraucht.

Ergiebt sich nun, dass bei der Controlprobe zur Ausfällung von 1 Grm. chemisch reinem Silber 1000,5 C. C. Zehntkochsalzlösung erforderlich waren, so müssen zunächst von den bei der Hauptprobe gefundenen 1001,5 C. C. Zehntkochsalzlösung 0,5 C. C. abgezogen werden, (so dass man also nur 1001 C. C. zur Rechnung bringt), weil diese 0,5 C. C. auch bei der Hauptprobe zuviel zugesetzt sind, um gerade 1000 Milligr. Silber zu fällen. Nach der Proportion 1004 : 1001 = 1000 : x = 997 hält sonach das Brandsilber 997 Tausendstel Feinsilber. Usancemässig giebt man immer nur ganze Tausendtheile (Milliémes) an. Sollte man zum Fertigtitriren der Hauptprobe Zehntsilberlösung nöthig haben, so wiegt man am besten gleich eine neue grössere Probe (z. B. 1006 Milligr.) Legirung ein.

Einfluss fremder Beimengungen.

Blei und Zinn im Probirgut erfordern ein Auflösen in Schwefelsäure, wo dann die gebildeten schwefelsauren Salze derselben vom Kochsalz nicht zersetzt werden; immer aber klärt sich die Flüssigkeit schwerer, als sonst, beim Schütteln. Bei einer geringen Bleimenge kann die Auflösung in Salpetersäure geschehen. — Antimon und Wismuth bedingen einen Zusatz von Weinsteinsäure zur salpetersauren Lösung. — Platin löst sich theilweise mit dem Silber auf und ist unschädlich, desgleichen ein geringer Goldgehalt, welcher ungelöst zurückbleibt. In grösserer Menge, als zu $^1/_6$ vorhanden, bedarfs, damit das Gold kein Silber zurückhält, eines Zusammenschmelzens der Legirung mit reinem Silber (siehe Goldprobe), dessen Menge wieder in Abzug gebracht wird. Quecksilber ist am schädlichsten, indem dasselbe eine vollständige Ausfällung des Silbers verhindert und einen Zusatz von essigsaurem Natron und Essigsäure erfordert, weil Chlorsilber in essigsaurem Quecksilberoxyd unlöslich ist. Mas-

CAZZINI[1]) hat das Verfahren für Zinn, Zink, Blei, Antimon und Gold enthaltendes Silber dahin modificirt, dass man mit möglichst wenig Salpetersäure bis zum Aufhören der rothen Dämpfe digerirt, dann mit Schwefelsäure so lange kocht, bis sich das Gold mit charakteristisch gelber Farbe in compacter Form am Boden absetzt. Nach erfolgter Abkühlung wird vorsichtig destillirtes Wasser zugesetzt und dann wie gewöhnlich mit Kochsalz gefällt.

V. Gold.

Golderze.

§. 123. **Allgemeines.** Das Gold kommt in der Natur am häufigsten gediegen und dann stets in Begleitung von Silber (0,15—40%), seltener von Kupfer, Quecksilber, Eisen, Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium etc. vor. Zuweilen findet sich das Gold durch Selen, Tellur, Antimon und Arsen vererzt als Schrifterz[2]), $AgTe^3 + AuTe^3$ mit 28 Au und 15 Ag; Weisstellur (Au, Ag, Pb) (Te^3, Sb^3) mit 24,8—29,6 Au, 2,78—14,68 Ag und 2,54—19,50 Pb; Blättererz, (Pb, Au) (S, Te) und $(Pb, Au)^2$ $(S, Te, Sb)^3$ mit 6—9 Au; ferner Goldamalgam $AuHg^3$ und $(Au, Ag)^2 Hg^5$ mit resp. 39,6 und 36,7 Au und 5 Ag. Manche andere Erze, z. B. Schwefelkiese (Goldkiese), Kupferkiese, Arsenkiese, Molybdänglanz, Zinkblende etc. enthalten Golderze mehr oder weniger fein eingesprengt und es lässt sich dann meist durch eine Verwaschungsprobe erkennen, ob das Gold gediegen oder vererzt darin vorkommt, was für ihre passende Zugutemachung zu wissen nöthig ist.

Probirmethoden.

Da das Gold, wie bemerkt, meist mit Silber zusammen vorkommt, so scheidet man beim Probiren gold- und silberhaltiger Erze und Producte zunächst silberhaltiges Gold durch eine mechanische Waschprobe oder mittelst Bleies auf trocknem Wege (Ansiedeprobe, Tiegelschmelzprobe) ab und trennt das Gold vom Silber auf nassem Wege (Quartation

1) Oestr. Ztschr. 1857. Nr. 5; Polyt. Centr. 1857. S. 536.

2) Untersuchung von Blättertellur und Schrifterz, in WÖHLER's Mineralchem. 1865. S. 107.

durch Salpetersäure, seltener Scheidung durch Königswasser). Sehr geringe Goldgehalte zieht man auch wohl aus Erzen etc. direct auf nassem Wege aus (PLATTNER's Goldprobe).

Probenehmen. Bei der meist ungleichmässigen Vertheilung des metallischen Goldes im Erz muss man häufig zur Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe eine grössere Quantität Probestücke (bis 50 Ctr. und mehr) nehmen, diese unter Poch- oder Walzwerken bis zur Bohnengrösse zerkleinen, das Zerkleinte gehörig mengen, zu einem Haufen aufstürzen, davon 3—4 Ctr. nehmen, diese weiter zerkleinen, einen Haufen daraus formiren und diesen bis zu etwa 20 Pfd. Probirpfund verjüngen. Diese Menge wird feingerieben, durch ein sehr feines Drahtsieb geschlagen, Siebgröbe und Siebfeines für sich probirt und daraus der Goldgehalt berechnet.

I. Abschnitt.

Goldhaltige Substanzen, welche keine Legirungen sind.

Probirmethoden. **§. 124. Allgemeines.** Aus solchen Substanzen wird seltener auf nassem und theilweise trocknem Wege gleich das Gold in metallischem Zustande bestimmt (PLATTNER's Probe), als auf trocknem Wege (Ansiede- oder Tiegelschmelzprobe) silberhaltiges Gold dargestellt und aus diesem das Gold durch Quartation abgeschieden. Nur wenn es auf eine ungefähre Ermittlung des Goldgehaltes ankommt, bedient man sich einer mechanischen Probe durch Verwaschen oder der Amalgamationsprobe von THOMPSON.[1])

1) DINGL. Bd. 167. S. 154. B. u. h. Ztg. 1863. S. 271.

1. Kapitel.

Mechanische Goldprobe durch Verwaschen.

Anwendung dieser Probe.

§. 125. Allgemeines. Diese Probe kommt hauptsächlich zur Anwendung, wenn man sich von der Zugutemachungs-Würdigkeit eines Goldsandes oder Goldkieses überzeugen oder den bei der Aufbereitung im Grossen zu erwartenden Mühlgoldgehalt ungefähr bestimmen will, indem man erstere nach der Menge des beim Verwaschen zurückbleibenden gediegen Goldes beurtheilt oder dieses auch wohl noch amalgamirt und das Amalgam glüht.

Röstung bei vererztem Golde.

Findet sich das Gold im Probirgute vererzt, so bedarfs zuvor einer möglichst vollständigen Abröstung desselben, um das Gold in metallischen Zustand zu versetzen. Während nach TCHEFFKIN [1]) bei einer solchen Röstung goldhaltiger Kiese bedeutende Goldverluste entstehen, haben WINKLER [2]), AIDAROW [3]), PLATTNER [4]) und BECQUERELL [5]) durch Versuche dargethan, dass solche Verluste nicht zu fürchten sind, wenn man die Röstung vorsichtig leitet.

§. 126. Beispiele für die Verwaschungsprobe.

Siebenbürgen.

1) In Siebenbürgen und Ungarn [6]) werden zur Ermittelung des freien Goldes (Mühlgoldes) in kiesigen Erzen 100 Loth Civilgew. (1 Ctr. = 100 Pfd.; 1 Pfd. = 32 Loth à 4 Quent = 560,012 Gramm) Erzmehl auf einem rectangulairen Scheidetroge von etwa 60 Cm. Länge, 45 Cm. Breite und 10 Cm. Tiefe verwaschen (S. 19) und mittelst eines aus der Spitze eines Hornes austretenden feinen Wasserstrahles aus dem abgeschlämmten Golde ein 1/6 Lin. breiter Streifen gebildet. Jede mit einem Zirkel abgemessene Linie (2,2 Millimet.) auf dem Goldstreifen entspricht 1 Loth Gold in 1000 Ctr. Pochgängen.

Für reichere Substanzen bedient man sich eines kleineren Schlämmtroges (Taf. VI. Fig. 121).

1) TCHEFFKIN, über den Gold- und Silberverlust bei Röstarbeiten Weimar 1836. S. 10.
2) ERDM., J. f. pr. Chem. 1839. Nr. 4.
3) Bgwfd. XVIII, 1.
4) PLATTNER's Röstprozesse. 1856. S. 127.
5) Bgwfd. V, 51.
6) Leoben. Jahrb. 1862. XI. WEHRLE, Hüttenkunde II, 525.

2) In Amerika dient zum Verwaschen die Batea, eine hölzerne lackirte Schüssel von etwa 45 Cm. Durchmesser. Man thut in die Vertiefung im Centrum das Erz und spült durch rasches Drehen der Schüssel mit der Hand die leichten Theile weg.

Amerika.

In der Münze von St. Francisco[1]) wird ein Erzstück von bekanntem Gewichte pulverisirt, das Pulver verwaschen und amalgamirt. Das Pulverisiren im Mörser darf nicht auf einmal geschehen, sondern der Inhalt desselben muss öfters auf ein feines Sieb geworfen und die Gröbe von Neuem zerrieben werden, da goldschaumähnliche Partien beim Waschen leicht verloren gehen.

Zum Waschen dient auch wohl ein nahe an der Wurzel abgeschnittenes Stück eines Ochsenhornes, aus welchem der Länge nach ein trogartiges Stück ausgeschnitten ist. Mit dem Verwaschen vertraute Praktiker schätzen den Goldgehalt mit dem Auge ziemlich richtig, welcher beim Verwaschen einer kleinen Menge pulverisirten Erzes im Horne erhalten wird.

2) In Böckstein und Rauris[2]) controlirt man durch die Goldprobe mit dem Sichertrog das Ausbringen an Mühlgold bei der Aufbereitung, indem man einen Coefficienten (zu Böckstein 1,15, zu Rauris 1,39) ermittelt hat, durch dessen Anwendung bei gleichartigem Object und Verfahren der wahre Mühlgoldgehalt aus dem Ergebniss der Sicherprobe mit ziemlicher Sicherheit berechnet werden kann. Das Resultat der Probe hängt ausser von der Beschaffenheit der Gangarten hauptsächlich von der Geschicklichkeit und dem Verfahren der Goldzieher ab.

Böckstein, Rauris.

2. Kapitel.

Trockne Proben.

§. 127. Allgemeines. Das Gold wird mittelst Bleies extrahirt und zwar kann dies durch die Ansiede- oder die Tiegelschmelzprobe geschehen.

Probirmethoden.

§. 128. Ansiedeprobe. Diese Probe eignet sich für Golderze von jedweder Beschaffenheit und jeglichem Goldgehalt und

Anwendbarkeit.

1) Preuss. Ztschr. 1856. Bd. IV S. 118.
2) Oestr. Ztschr. 1853. S. 288.

Verfahren.

kommen dabei hinsichtlich der Anzahl der Proben und der anzuwendenden Blei- und Boraxmengen dieselben Modificationen, wie bei den entsprechenden Silberproben (S. 244) vor; auch verfährt man beim Ansieden der Goldproben eben so wie bei den Silberproben, nur muss das Abtreiben der Bleikönige bei etwas höherer Temperatur, namentlich zu Ende, stattfinden. Da das Gold fast immer mit Silber vorkommt, so erhält man beim Abtreiben entweder goldhaltiges Silber oder silberhaltiges Gold, welches geschieden werden muss.

Goldverlust beim Ansieden.

AIDAROW[1]) hat gefunden, dass nicht beim Ansieden ein Goldverlust stattfindet, wohl aber beim Abtreiben durch Capellenzug, wobei sich das Gold jedoch nur dann in die Capellen einziehen soll, wenn dasselbe zuvor mit Blei verschlackt ist. Setzt man zu auf einer Capelle treibendem Blei Gold, so tritt nach AIDAROW kein Goldverlust ein.

Nach MAKINS[2]) findet eine Verflüchtigung von Gold beim Abtreiben statt; es enthielt z. B. der Russ aus dem Feuercanal eines nur zu Goldproben benutzten Muffelofens 0,087 Au und 0,773 Ag in 1000 Thln.

Goldscheidung.

Es muss eine hinreichende Anzahl von Proben, nöthigenfalls Concentrationsproben (S. 242) angestellt werden, um bei armen Geschicken genügendes Material zur Goldprobe zu erhalten.

Zu Arany-Idka siedet man z. B. Erze mit 0,0001—0,0005 % Gold so vielfach an, dass wenigstens 1—2 Probirpfd. güldisches Silber für die Goldscheidung erfolgen. Zur St. Andreasberger Hütte auf dem Oberharze werden von angekauften güldischen Erzen 20 halbe Centner zum Ansieden eingewogen und der Goldgehalt nicht in Anrechnung gebracht, wenn derselbe in 10 Ctr. (50 Gramm) unter 0,5 Pfundtheil beträgt.

Zur Untersuchung auf den Goldgehalt werden die untadelhaften Körner vom Abtreiben (1—2 Pfd.) mit etwas Blei (z. B. in Bleifolie eingewickelt) auf der Capelle abgetrieben, der resultirende König ausgeplattet (§. 133. Nr. 4) und mit Salpetersäure behandelt (§. 133. Nr. 6), wobei, wenn auf 1 Thl. Gold mehr als 4 Theile Silber vorhanden sind, unter Auflösung des Silbers pulverför-

1) Bgwfd. XVIII, 1.
2) B. u. h. Ztg. 1861. S. 497.

miges Gold zurückbleibt, welches nach §. 134 weiter zu behandeln ist.

Bleibt das Plättchen ungetheilt und wird nur dunkel gefärbt, so wird dasselbe aus der Flüssigkeit genommen, abgespült, getrocknet, mit der $2^1/_2$fachen Menge Silber legirt (§. 133. Nr. 2) und die Scheidung durch Salpetersäure wiederholt, wo dann das Gold in zusammenhängendem Zustande zurückbleibt und noch eines Auswaschens und Glühens (§. 133. Nr. 6, 7, 8) bedarf.

Aus der gefundenen Goldmenge berechnet man den Goldgehalt auf 1 Ctr. Erz etc.

Auch lässt sich aus der mehr oder weniger gelben Farbe des Goldsilberkornes ersehen, ob dasselbe vor der Behandlung mit Salpetersäure mit Silber legirt werden muss und mit wie viel (§. 132. Nr. 2).

Die aus eigentlichen Golderzen erfolgten Metallkörner pflegen reicher an Gold, als an Silber zu sein und die 2—2,5 fache Menge Silberzusatz zu erfordern, während die Körner aus güldischen Silbererzen, Kiesen, steinigen Hüttenproducten etc. meist unter $^1/_3$—$^1/_4$ Gold enthalten, so dass sie gar keines Silberzusatzes behuf der Goldscheidung bedürfen.

§. 129. Tiegelschmelzprobe. Diese hat Vorzüge vor der Ansiedeprobe (S. 295):

Verfahren für Goldkrätzen.

1) Bei Goldkrätzen, welche das Gold in sehr ungleicher Vertheilung enthalten. Dadurch, dass man gleich eine grössere Menge (25—50 Gramm) Probirgut mit bleiischen und solvirenden Zuschlägen im Tiegel schmilzt, erhält man in kürzerer Zeit ein richtigeres Durchschnittsresultat. Enthalten die Krätzen jedoch über $^1/_2$ % Gold und Silber, so siedet man besser an.

Das Verfahren beim Tiegelschmelzen mit solchen Krätzen ist genau das S. 263 angegebene für silberhaltige Krätzen.

Verfahren für arme Geschicke.

2) Bei armen Geschicken, wegen rascherer Ausführbarkeit und eben so grosser Genauigkeit, indem man gleich grössere Quantitäten auf einmal im Tiegel schmelzen kann, während sonst sehr viele Proben angesotten und concentrirt werden müssten.

Rösten kiesiger Erze.

Kiesige Erze werden vor dem Schmelzen nach Plattner[1]) auf die Weise zweckmässig abgeröstet, dass man 1 Pfd. Civilgewicht Erz unter der Muffel oder auf einem thonüberzogenen Eisenblech mit aufgebogenen Rändern über einem Windofen oder

1) Plattner's Röstprozesse. 1856. S. 129.

wenig an und entweicht aus dem mit Kautschuk überbundenen Cylinder durch eine gebogene Glasröhre in einen mit spiralförmig aufgewickeltem weingeistgetränkten Löschpapier oder Hobelspänen gefüllten Glascylinder, in welchem das Chlor durch den Alkohol gebunden und unschädlich gemacht wird.

Man unterbricht den Prozess, wenn, sobald im ersten Cylinder über dem Probirgut gelbgrünliches Chlorgas erschienen ist, dasselbe wenigstens noch 1 Stunde eingewirkt hat.

Hierauf nimmt man den Apparat auseinander, verschliesst den Tubulus mit einem Kork, der mit einer engen abwärts gebogenen Glasröhre versehen ist, giesst heisses Wasser in kleineren Quantitäten auf und lässt die Chlorgoldlösung in ein untergesetztes Becherglas laufen, indem man noch zuletzt den Cylinder nach dem Tubulus hin stark neigt.

Die mit Salzsäure und Eisenvitriol versetzte Goldlösung wird kurze Zeit warm gestellt, das ausgeschiedene Gold abfiltrirt, ausgewaschen, das Filter getrocknet, verbrannt und der Rückstand mit 5—10 Gramm Kornblei abgetrieben, wobei ein reines Goldkorn erfolgen muss.

Als wesentliche Erfordernisse zum Gelingen dieser Probe sind eine vollständige Abröstung und die Anwendung salzsäurefreien Chlorgases zu bezeichnen, weil sonst Schwefelwasserstoffgas entsteht, welches bereits gebildetes Chlorgold als Schwefelgold wieder ausfällt, auch das Chlor sich mit dem Schwefel und Arsen der Schwefel- und Arsenmetalle unnützer Weise verbindet. Vorhandene, etwa von den Pochstempeln herrührende eingemengte Eisentheile müssen als Chlor absorbirend mit einem Magnet vorher ausgezogen werden.

Bei nicht vollständiger Röstung bilden sich ausser Goldchlorid auch andere lösliche Metallchloride, welche etwa vorhandenes Chlorsilber etwas löslich machen. Beim Auswaschen des Goldes, also einer Verdünnung der Lösung, scheidet sich das gelöste Chlorsilber theilweise wieder aus und bleibt beim Gold.

Reichere kiesige Erze.

b) Kiesige Erze etc. mit nicht zu geringem Goldgehalt (nicht unter 10 Pfdthl. im Ctr.). Man röstet 5—15 Grm. Probirgut ohne Zusatz einer kohligen Substanz auf Röstscherben ab, zieht aus dem Röstgut durch Digeriren mit Salzsäure gebildete Metalloxyde aus, dampft zur Trockne, weicht in Wasser auf, filtrirt die löslichen Chloride ab, wäscht den Rückstand (metallisches Gold und unlösliche Substanzen) aus, trocknet das

Filter, siedet dessen Inhalt mit 20—30 Grm. Kornblei an und treibt das erfolgende Werkblei auf ein Goldkorn ab.

War Silber anwesend, so bildet sich bei der Behandlung des Röstgutes mit Salzsäure Chlorsilber, in den gleichzeitig gebildeten Chloriden des Eisens, Kupfers etc. etwas löslich, aber beim Abdampfen als unlöslich niedergeschlagen. Das Gold fällt dann silberhaltig aus und muss inquartirt werden.

Enthält das Röstgnt Oxyde, welche mit Salzsäure Chlor entwickeln (z. B. Eisen- und Manganoxyduloxyd), so geht etwas Gold in Lösung und man muss in solchem Falle, bevor man filtrirt, etwas Eisenvitriol unter Umrühren zur Lösung setzen, um das gelöste Gold zu fällen.

II. Abschnitt.

Goldhaltige Legirungen.

Legirungen.

§. 131. Allgemeines. Es kommen hauptsächlich in Rücksicht die Legirungen des Goldes mit Silber, mit Kupfer, mit Silber und Kupfer, mit Quecksilber und mit Blei, seltener mit Wismuth, Zinn, Eisen, Antimon und Arsen. Zuweilen enthält das Gold Platin, Rhodium und Iridium, welche auf das Proberesultat influiren.

Probenehmen.

Von Legirungen nimmt man am besten eine Granalienprobe (S. 14) und plattet die gut getrockneten Granalien aus, wenn sie etwa Wasser einschliessen sollten. Von Goldbarren, welche gewöhnlich 10 Pfd. wägen, nimmt man etwa 1 Gramm Probegut, indem man die Aushiebe (S. 13) von der oberen und unteren Fläche fürs Auswägen getrennt hält.

---

1. Kapitel.

Legirungen von Gold und Silber oder von Gold, Silber und Kupfer.

Quartscheidung mit Salpetersäure.

§. 132. Allgemeines. Das Probirverfahren für solche Legirungen besteht im Allgemeinen darin, dass man bei einem Ge-

halte an Kupfer dieses zunächst durch Abtreiben mit Blei entfernt, wobei man zur Umgehung von Verlusten ein Uebermass von Blei vermeidet, dann das Silber vom Gold durch Salpetersäure weglöst. Die vollständige Auflösung des Silbers erfolgt hierbei nur dann, wenn sich Gold und Silber in einem gewissen Verhältnisse befinden. Es müssen, wenn die Scheidung vollständig erfolgen soll, auf 1 Theil Gold wenigstens $2\frac{1}{2}$—3 Theile Silber vorhanden sein, sonst bleibt letzteres bei ersterem theilweise zurück. Bei weniger Silber muss eine passende Menge reines Silber vor der Scheidung zu der Legirung hinzugefügt werden (Inquartation). Ist das Verhältniss zwischen Gold und Silber nahezu 1 : 2,5—3, so bleibt bei Behandlung mit der Säure (Scheidung durch die Quart) das Gold in cohärentem Zustande in der Gestalt der angewandten Legirung (spiralförmig aufgerollte Blättchen, Röllchen, Löckchen) zurück und lässt sich in diesem Zustande bequem und ohne mechanische Verluste weiter behandeln. Ist mehr Silber vorhanden, so erfolgt das Gold in weniger bequemem pulverförmigen Zustande und das feiner im Silber vertheilte Gold kann nach PETTENKOFER[1]) leichter Silber zurückhalten.

Um nun das Probirgut passend behandeln, d. h. den Zusatz von Blei beim Abtreiben und von Silber behuf der Quartation reguliren zu können, bedarfs einer Vorprobe zur ungefähren Ermittlung des Goldgehaltes, um zu erfahren, ob man silberhaltiges Gold oder goldhaltiges Silber hat.

Scheidung durch andere Lösungsmittel.

Die Salpetersäure besitzt vor allen andern Lösungsmitteln, z. B. vor Schwefelsäure und Königswasser, Vorzüge. Erstere hat einen hohen Kochpunct (325° C.), stösst stark, lässt geringe Mengen Platin und Blei beim Golde zurück, erfordert ein Nachspülen der Röllchen zuerst mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure, weil das schwefelsaure Silberoxyd in Wasser schwerlöslich ist, giebt aber ein gleich silberärmeres Gold, als Salpetersäure. Auf 1 Theil Gold müssen 2—3 Thle. Silber vorhanden sein. Reines Gold durch Schwefelsäure geschieden hat, ohne geglüht zu sein, schon die Goldfarbe, bei einem Platingehalt zeigt sich graue Farbe. Auch bei einem Ueberschuss an Silber bleibt das Gold cohärenter, als bei der Scheidung durch Salpetersäure. Bei Anwendung von Königswasser,

1) Bgwfd. XII, 6.

um dann aus der Lösung das Gold durch Eisenvitriol auszuscheiden, erschwert die Chlorsilberbildung, namentlich bei silberreicheren Legirungen, die Lösung des Goldes.

Vorprobe.

Die Vorprobe, bei Legirungen mit unbekanntem Goldgehalte erforderlich, kann z. B. bei Münzen mit einem gewissen Feingehalt umgangen werden.

Goldmünzen.

Die Goldmünzen, wenigstens die europäischen, bestehen nur aus Gold und Kupfer und ein etwa geringer Silbergehalt kommt nur durch einen solchen des Handelsgoldes hinein, ohne dass jedoch der gesetzliche Goldgehalt der Münzen dadurch verändert wird.

Der gesetzliche Feingehalt einiger Münzsorten ist folgender:

	Tausendstel.
Oester. Dukaten	986
Holländ. „	982
Preuss. Friedrichsd'or und sächs. Augustd'or . . .	902
Hann., braunschw. und dänische Pistolen	896
Französ. 100, 50, 20, 10, 5 Frs., Kronen des deutsch-öster. Münzvereins und nordamerik. Goldstücke.	900
Englische Sovereigns	916

Die Goldwaaren enthalten in deutschen Ländern gewöhnlich 583, zuweilen auch 750 Taus. Feingold.

Die Vorprobe für die Quartscheidung kann bei Legirungen mit unbekanntem Goldgehalt ausgeführt werden:

Anwendung d. Probirsteines.

1) Mittelst des Probirsteines.[1]) Man hat mehrere Reihen von Probirnadeln, jede mit verschiedenem Goldgehalt und zwar solche aus Gold und Silber (weisse Karatirung), Gold und Kupfer (rothe Karatirung) und Gold, Silber und Kupfer (gemischte Karatirung). Es wird nun zunächst ermittelt, zu welcher Art Legirung das Probirgut gehört, indem man mit demselben einen Strich auf dem Probirstein macht und mittelst eines Glasstäbchens reine Salpetersäure darauf bringt, wo sich dann das Kupfer und Silber auflösen, das Gold aber zurückbleibt. Man streicht nun mit Probirnadeln, deren Striche sich in der Farbe am meisten dem der Legirung nähern, dagegen, bringt Salpetersäure auf dieselben, lässt sie kurze Zeit einwirken, wischt sie dann mit einem feinen Leinenlappen ab und beobachtet, welcher von den Nadelstrichen gleichzeitig mit dem von der Probe entfärbt oder angegriffen wird und welcher Nadelstrich mit dem letzteren am nächsten hinsichtlich der auf dem Steine ungelöst zurückbleibenden Menge Gold übereinstimmt. Reine Salpeter-

1) Chaudet's Probirkunst, deutsch von Hartmann. 1838. S. 143. — Wehrle, Hüttenkunde II, 531.

säure äussert auf Legirungen mit 625 Taus. Gold und darüber keine Wirkung.

Derartige Proben sind unzuverlässig, erfordern sehr viel Uebung und machen namentlich bei geringeren Goldgehalten keinen Anspruch auf Genauigkeit, weshalb man zur Erzielung sicherer Resultate das folgende Verfahren meist anwendet.

Abtreiben und Quartprobe.

2) Mittelst Abtreibens und Quartscheidung. Man wiegt nach dem Goldprobirgewicht (die in 1000 Theile getheilte Einheit = ½ Gramm) 500 Tausendtheile ein, treibt sie bei einem Kupfergehalt mit der 32fachen Menge Blei bei hoher Temperatur ab und erfährt aus dem Verlust den Gehalt an Kupfer oder andern unedlen Metallen. Bei einer kupferfreien Legirung fällt dieses Abtreiben weg. Aus dem Gewicht und der Farbe des auf der Capelle erhaltenen Kornes lässt sich meist hinreichend annähernd (bis auf 50 Tausendtheile) der zu erwartende Goldgehalt beurtheilen, um danach die zu nehmende Menge des Treibbleies und Beschickungssilbers zu bestimmen, indem man bei tiefgelber Farbe des Korns das 2½—3fache, bei hellgelber Farbe das 2fache und bei weisser Farbe ein gleiches Gewicht Silber nimmt. 2 % Silber ertheilen dem Golde schon eine messinggelbe Farbe, bei 60 % ist gar keine gelbe Färbung mehr wahrzunehmen. — Will man den Goldgehalt behuf genauer Silberbeschickung bis auf einige Tausendtheile ermitteln, so wird das auf der Capelle erhaltene Korn mit der seiner Farbe entsprechenden Silbermenge in ein Skarnitzel gethan, mit etwas Blei abgetrieben, die erfolgende Legirung dünn ausgeplattet, zu einem Röllchen spiralförmig aufgewickelt, in einem Kölbchen mit starker Salpetersäure bis zum Verschwinden der salpetrigen Säure nur einmal gekocht und das zurückbleibende Gold wie bei der Hauptprobe (§. 133. Nr. 6) behandelt.

Man erfährt auf diese Weise, ob man es mit einem silberhaltigen Gold (Gold mit dem 3fachen oder weniger als dem 3fachen Silber) oder mit goldhaltigem Silber (Gold mit mehr als dem 3fachen Silber) zu thun hat.

Silberhaltiges Gold.

§. 133. Probe für silberhaltiges Gold. Diese von KANDELHARDT verbesserte Probe[1]) umfasst nachstehende Operationen:

Einwägen.

1) Einwägen. Man wiegt nach dem Goldprobirgewicht

1) Polyt. Centr. 1857. S. 1151. — Wiener Münzvertrag. Stuttgart 1857. S. 39.

(S. 104 500 Tausendtheile der zerschnittenen Legirung (S. 21) doppelt unter jedesmaligem Umschalen (S. 98) ab und zwar, wenn Ober- und Unterprobe vorhanden sind, von jeder Probe 500 Taus. Die Probirwage (S. 100) muss bei 500 Taus. Belastung auf jeder Schale noch wenigstens 1/4 Tausendtheil sehr deutlich anzeigen. Man thut die Proben in ein vorerst lose zuzumachendes Skarnitzel von dünnstem Briefpapier oder Bleiblech.

2) **Beschicken** und zwar

Beschicken.

a) mit goldfreiem Silber. Nach Anleitung der Vorprobe wiegt man die erforderliche Menge durchaus goldfreien feinen und am bequemsten granulirten Silbers ab und thut dasselbe in das vorsichtig geöffnete Skarnitzel. Wo viele Proben mit bestimmtem Goldgehalt zu machen sind, hält man wohl die Silberbeschickung in Skarnitzeln vorräthig und fügt die abgewogene Goldlegirung hinzu; auch misst man in solchem Falle wohl das Silber, wenn es allein auf die Bestimmung des Goldgehaltes ankommt, indem man dasselbe auswalzt, die erforderliche Menge einmal abwägt und dann entsprechende Streifen abschneidet. Das Silber muss goldfrei sein, wenigstens darf sich in 1 1/2 Grmm. Silber keine Spur davon bei einer Vorprüfung zeigen.

Silberbeschickung.

Nach CHAUDET und KANDELHARDT ist ein Verhältniss von 2 1/2 Silber zu 1 Gold dem alten von 3 : 1 vorzuziehen, weil bei ersterem weniger Silber beim Golde zurückbleibt. Nach PETTENKOFER[1]) geht die Trennung noch bei einem Verhältniss von 1 3/4 : 1 gut vor sich, wenn man unter gehöriger Berücksichtigung der Concentration der Säure hinreichend lange kocht.

Auch bei nur aus Gold und Kupfer bestehenden Legirungen bedarfs eines Silberzusatzes (das 3fache vom Gold), weil selbst bei dem grössten Bleizusatz das Gold kupferhaltig bleibt, dagegen durch einen Silberzusatz die Abscheidung des Kupfers erleichtert wird.

Aus nachstehender Tabelle lässt sich die zu nehmende Silbermenge bei verschiedenem Goldgehalte ersehen, wobei jedoch diejenige Silbermenge in Rücksicht zu ziehen ist, die das Probirgut etwa enthält.

---

1) Bgwfd. XII, 6

Goldgehalt in Tausendthl.	Silberbeschickung für 500 Taus. der Probirgewichtseinheit. 2½ Theile. Tausendthl.	3 Theile. Tausendthl.	Goldgehalt in Tausendthl.	Silberbeschickung für 500 Taus. der Probirgewichtseinheit. 2½ Theile. Tausendthl.	3 Theile. Tausendthl.
1	1,25	1,5	60	75	90
2	2,50	3	70	87,5	105
3	3,75	4,5	80	100	120
4	5	6	90	112,5	135
5	6,25	7,5	100	125	150
6	7,50	9	200	250	300
7	8,75	10,5	300	375	450
8	10	12	400	500	600
9	11,25	13,5	500	625	750
10	12,50	15	600	750	900
20	25	30	700	875	1050
30	37,50	45	800	1000	1200
40	50	60	900	1125	1350
50	62,50	75	1000	1250	1500

Bleibeschickung.

b) mit goldfreiem Blei. Die beim Abtreiben anzuwendende Bleimenge darf eine gewisse Grenze nicht übersteigen, weil sonst der Verlust an edlen Metallen zunimmt. Da Kupfer eine grössere Verwandtschaft zum Gold besitzt, als Silber, und weniger leicht auf der Capelle aus seiner Verbindung mit Gold, als mit Silber in die Capelle übergeführt wird, so bedarf es bei Legirungen von Gold mit Silber und Kupfer einer doppelt so grossen Bleimenge, als bei Legirungen von Gold mit Silber, weshalb man das Goldprobirgewicht gewöhnlich halb so gross nimmt, als das Silberprobirgewicht. Weniger, als beim Silber, ist von Einfluss, ob man eine Bleischwere mehr oder weniger hat, wenn man nur den Gehalt einigermassen beachtet und das feinere Gold nicht mit eben so viel Blei abtreibt, als das geringhaltige, wo dann Goldverluste um so mehr zu erwarten sind, als das Gold schon zum Treiben und mehr noch zum Abblicken eine viel grössere Hitze nöthig hat. Die anzuwendenden Bleischweren sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Goldgehalt in der Mark.	Goldgehalt in 1000 Thln.		
Feines Gold.	Feines Gold . .	8 Schweren	$\left(\frac{4000}{1000}\right)$
$23^1/_2$—22 Karat	980—920 Taus. .	12 „	$\left(\frac{6000}{1000}\right)$
22—21 „	920—875 „ .	16 „	$\left(\frac{8000}{1000}\right)$
21—18 „	875—750 „ .	20 „	$\left(\frac{10000}{1000}\right)$
18—14 „	750—600 „ .	24 „	$\left(\frac{12000}{1000}\right)$
14— 8 „	600—350 „ .	28 „	$\left(\frac{14000}{1000}\right)$
8— 0 „	350—0 „ .	32 „	$\left(\frac{16000}{1000}\right)$

Man hält die Bleischweren, gewöhnlich in Kugelform mit Nummern gegossen, vorräthig.

Abtreiben.

3) Abtreiben. Man setzt auf zwei hinten in der thönernen oder gusseisernen Muffel des Münzofens (S. 42) neben einander stehende sehr heisse Capellen, am besten aus 2 Theilen Buchenholzasche und 1 Theil nicht zu fein gepulverter Beinasche (S. 91), das Blei, lässt bei zugelegter Muffelmündung antreiben, setzt die Skarnitzel mit der Beschickung auf, bringt abermals bei zugelegter Muffelmündung rasch zum Treiben und zieht bei thönerner Muffel die Capellen bis dahin vor, wo sonst Silber abzublicken pflegt, während sie bei gusseiserner Muffel näher an deren Mündung stehen können (S. 45). Auch kann man das Blei, wie S. 275 angegeben, in 2 Malen aufsetzen. Sobald etwa $^2/_3$ des Bleies abgetrieben sind, schiebt man die Capellen wieder zurück und lässt bei hoher Temperatur vollständig abblicken. Nach Beendigung des letzten Abblickens muss das Korn gleich erstarren.

Die Züge sind meist geöffnet und gegen das Ende legt man wohl die Muffelmündung mit Kohlen theilweise zu.

Unnöthige Hitze wird, namentlich zu Anfang des Treibens, auch hier vermieden. Bei zu niedriger Temperatur zeigt die Capellenspur oberflächlich ein glasiges Ansehen, wobei ein grösserer Gold- und Silberraub stattfindet. Nicht des Spratzens wegen, sondern damit das Korn dehnbar bleibt, nimmt man die Capellen noch langsamer aus der Muffel, als bei Silberproben.

Bei krystallinischer Oberfläche muss das Korn rund sein; war die Temperatur beim Blicken zu niedrig, so erscheint das Korn höckerig und erhält beim Ausplatten leicht Risse, desgleichen bei einem Gehalte an Palladium, Iridium etc. Der Verlust beim Abtreiben ergiebt den Kupfergehalt der Legirung.

Goldverlust.

Beim Abtreiben findet, auch wenn man keine zu hohe Temperatur anwandte, stets ein Goldverlust statt, welcher mit dem Kupfergehalt der Legirung zunimmt. Nach BODEMANN beträgt der Goldverlust $^1/_{50}$ — $^1/_{80}$ der gleichzeitig in die Capelle geführten Silbermenge. Nach NAPIER [1]) belief sich der Gewichtsverlust an Gold, welches behuf seiner Reinigung mit Silber und Blei abgetrieben und dann durch die Quart geschieden war, auf 0,12—0,15 % und schwankte je nach dem Unterschiede der Zeit und der Temperatur. Wurde Gold mit Kupfer vermischt, so nahm der Goldverlust zu. MAKINS (S. 296) hat ebenfalls einen Goldverlust durch Verflüchtigung beim Abtreiben nachgewiesen.

Ausplatten des Kornes.

4) Ausplatten des Kornes. Das mittelst einer Kornzange von der Capelle ausgestochene, ringsum zusammengedrückte und abgebürstete Korn wird nach dem Ausglühen in einer Capelle mittelst eines polirten Hammers (S. 107) auf polirtem Ambos (S. 107) platt geschlagen, abermals auf einer umgekippten Capelle schwach rothglühend gemacht, zum zweiten Male nach dem Erkalten ausgeplattet und diese Operationen so oft wiederholt, bis man eine gleichmässig dünne etwa 18 Mm. im Durchmesser messende und $^1/_3$ Mm. dicke Scheibe erhalten hat. Bei zu starkem Glühen werden die Bleche leicht blasig und später schulfrig, schmelzen auch wohl. Damit das Korn beim Ausplatten an den Kanten nicht rissig wird, wodurch demnächst beim Lösen kleine Theilchen sich abtrennen würden, stellt man das Plättchen öfters auf die hohe Kante und behämmert den Rand. Zur Erzielung gleichmässiger Stärken wendet man auch wohl ein mit einem Einschnitt versehenes Blech an, in welchen sich das Plättchen bequem hineinschieben lassen muss, wenn es die erforderliche Dünne erhalten hat. Man darf mit dem Ausplatten nicht so weit gehen, dass ein Zerbrechen des Röllchens beim Lösen zu fürchten ist.

Bequemer als ein vollständiges Ausplatten mit dem Hammer ist die Anwendung eines kleinen Walzwerkes (Taf. VI. Fig. 119,

1) Polyt. Centr. 1858. S. 968.

S. 107), unter welchem man die auf dem Ambos etwas ausgeplattete Legirung zu einem ovalen Streifen von etwa 25 Mm. Länge und 12 Mm. Breite nach mehrmals zu wiederholendem Glühen ausstreckt.

Rollenbildung.

5) Herstellung von Röllchen oder Löckchen. Nachdem die Plättchen nöthigenfalls mit Zahlenpunzen und Hammer numerirt, werden sie über einer blanken stumpfkantigen Spitzzange (Drahtzange) zwischen den trocknen Fingern zu einer losen Spirale aufgerollt, zur Entfernung etwa von den Fingern herrührenden Fettes nochmals gelinde geglüht und dann mit Säure behandelt.

Kochen der Röllchen.

6) Kochen der Röllchen in Salpetersäure. Man bringt gewöhnlich nur ein, zuweilen zwei (Probe und Gegenprobe), seltener gleichzeitig bis 12 Röllchen in einen Glaskolben (Taf. VI. Fig. 108) zur Erhitzung mit Salpetersäure, welche frei von Chlor, salpetriger Säure und Schwefelsäure ist. Am besten behandelt man jedesmal nur eine Probe im Kölbchen, weil trotz aller Vorsicht zuweilen ein Röllchen zerreisst. Man übergiesst die Legirung mit etwa 10 Gramm (in einem graduirten Cylinder gemessener) schwächerer, reiner Salpetersäure (S. 137) von 1,2 spec. Gew. = 24° B., so dass der Bauch des Kolbens bis reichlich zur Hälfte gefüllt ist, und giebt so lange Kochhitze, bis die rothen Dämpfe von salpetriger Säure völlig aus dem Kolbenhalse verschwunden sind. Dann nimmt man den Kolben mittelst eines Lappens oder einer Holzklemme (Taf. VII, Fig. 136) vom Feuer, giesst die heisse Silberlösung rasch und vorsichtig vom Golde ab und schüttet auf letzteres nochmals stärkere Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. = 34° B. (nicht unter 1,29 spec. Gew., weil sonst der Silberrückhalt grösser wird), welche zuvor in einem Kolben in Siedhitze gebracht ist. Man kocht jetzt 10 Minuten, giesst die Säure alsdann ab und kocht zum dritten Male mit gleich starker Säure wieder 10 Minuten, wenn der zu erwartende Goldgehalt über 750 Tausendtheile beträgt, weil, je höher der Goldgehalt, um so schwerer die letzten Silberantheile sich abscheiden lassen. Die Zeit der letzten beiden Kochungen von jedesmal 10 Minuten muss streng inne gehalten werden, um hinreichend silberfreies Gold zu erhalten. Wollte man gleich zu Anfang starke Säure nehmen, so könnte das Röllchen bei zu rapider Einwirkung derselben zerrissen werden. Das leicht eintretende Stossen beim Kochen vermeidet man durch Einwerfen eines Kohlensplitters oder besser durch ein

verkohltes Pfefferkorn oder einen verkohlten Wickenkern[1]), welcher sich weniger leicht zertheilt. Nach MAKINS[2]) soll aber die dadurch in reichlicherer Menge entwickelte salpetrige Säure zur Lösung von Gold beitragen. Dieses ist wohl nur richtig, wenn keine Siedhitze angewandt wird. Das Erhitzen eines einzelnen Kölbchens geschieht entweder in einem Gestell (Taf. VIII. Fig 172), unter welches man glühende, mit einem Blasbalg anzufachende Kohlen legt, oder über der Spirituslampe; mehrere Kolben setzt man auf einem mit Sand und Zwingen *a* zum Festhalten der Kolben versehenen Stative von Eisenblech (Taf. VIII. Fig. 170, 171) auf ein Kohlenbecken oder ein kleines oblonges Sandbad von Eisenblech, oder am bequemsten wendet man Gasfeuerung an. Eine solche findet sich z. B. in PELIGOT und LEVOL's Laboratorium in der Pariser Münze[3]) in Anwendung (Taf. VIII. Fig. 165—168, S. 74).

Auswaschen der Röllchen.

7) Abspülen der Röllchen. Man giesst nach dem letzten Kochen die Säure ab, lässt zur Befreiung des Röllchens und der Kolbenwände von Silberlösung heisses destillirtes Wasser aus einem kleinen kupfernen Kessel langsam unter stetem Drehen des Kolbens einfliessen, bis dessen Bauch zu $^2/_3$ angefüllt ist, giesst das Spülwasser ab, wiederholt dies noch zweimal, giesst zum vierten Male den Kolben ganz voll Wasser (welches dann durch Kochsalzlösung nicht getrübt werden darf), stülpt über seine Mündung einen kleinen innen recht glatten Thontiegel (Taf. VI. Fig. 88), kippt den Kolben mit letzterem langsam um, wobei das Röllchen in den Tiegel gleitet, und zieht den Kolben seitwärts zur Vermeidung jedes Goldverlustes vorsichtig ab. Die letzten Aussüsswasser dürfen mit Salzsäure nicht mehr auf Silber reagiren.

Ausglühen der Röllchen.

8) Ausglühen des Goldes. Nachdem das überschüssige Wasser aus dem porösen Tiegel ausgegossen, lässt man denselben, mit einem Deckel versehen, vor der Muffel etwas austrocknen und versetzt ihn dann im hintern Theil derselben nahezu in Weissglühhitze, um das matte glanzlose poröse bräunlichgelbe Röllchen zum Sintern zu bringen, wobei dasselbe vollständig Farbe und Glanz des Goldes annimmt. Wird nicht stark genug erhitzt, so ziehen die porösen Röllchen auf der Wage Feuchtigkeit an und geben ein ungenaues Resultat.

1) Polyt. Centr. 1857. S. 314.
2) B. u. h. Ztg. 1861. S. 407.
3) Polyt. Centr. 1854. S. 1442; 1857. S. 314.

Sollen mehrere Röllchen auf einmal in demselben Tiegel geglüht werden, so nimmt man ihn von grösserem Durchmesser, giebt der einen Hälfte des flachen Bodens einige Rinnen und rüttelt in diese die Röllchen unter Wasser so ein, dass sie getrennt liegen und beim Glühen nicht zusammenfallen.

Auswägen des Goldes.

9) Auswägen der Röllchen. Von den erkalteten Röllchen wiegt man zunächst Probe und Gegenprobe, welche genau stimmen müssen, wenn nicht etwa Ober- und Unterprobe in der Zusammensetzung differiren, dann wiegt man beide Röllchen zusammen bis auf ganze Tausendtheile (Millièmes) aus und erfährt so direct den Goldgehalt in 1000 Theilen. Die grösste Sicherheit bringt man bei mehreren anzustellenden Proben in das Verfahren und das Resultat, wenn man jede der zu einer Probe gehörigen Gewichtshälften in verschiedenen Treiben behandelt und sie gesondert kocht, wo dann übereinstimmende Gewichte resultiren müssen. Stimmen Ober- und Unterproben nicht, so wollen manche Probirer den richtigen Durchschnittsgehalt dadurch bekommen, dass sie die Differenz durch 3 theilen, dem geringsten Gehalte $^1/_3$ zusetzen und dem höchsten $^2/_3$ abziehen.

Fehlerquellen.

Bei diesem Probirverfahren können nachstehende Fehlerquellen vorhanden sein:

Goldgehalt zu niedrig.

1) Man bestimmt den Goldgehalt zu niedrig, was seinen Grund haben kann in fehlerhaften Capellen, zu heissem Treiben oder zu grosser Bleimenge dabei, Anwendung von Salzsäure oder salpetrige Säure[1]) enthaltender Salpetersäure etc.

Goldgehalt zu hoch.

2) Man findet den Goldgehalt, was häufiger vorkommt, zu hoch und zwar:

Silberrückhalt.

a) in Folge eines Silberrückhaltes im Golde, welcher bei Röllchenform desselben niemals ganz zu vermeiden ist, aber erfahrungsmässig bei 3maligem Kochen der Röllchen mit passender Salpetersäure durch den geringen Antheil Gold, welcher mechanisch in die Capelle (S. 296) geht, ziemlich und wenigstens so weit compensirt wird, dass die Differenz auf die Gehaltsangabe keinen Einfluss äussert. Um den geringen Silbergehalt in den Röllchen nachzuweisen, muss man eine Partie derselben in verdünntem Königswasser an einem dunklen Orte langsam in der Kälte auflösen, wobei sich etwas Chlorsilber absetzt. Dieses würde bei Anwendung heissen concentrirten Königswassers in

1) Dingl., Bd. 158. S. 418. B. u. h. Ztg. 1861. S. 407.

Lösung bleiben. Enthält die zu untersuchende Legirung wenig oder gar kein Kupfer, so ist der Capellenraub an Gold geringer und der Silberrückhalt erscheint daher weniger vermindert, als bei kupferhaltigem Golde, wozu auch noch die grössere Masse mitwirkt, welche weder verhältnissmässig so viel auf der Capelle einbüsst, noch auch so leicht von Silber befreit werden kann.

Die Grösse des Silberrückhaltes ist hauptsächlich abhängig vom Verhältniss der Silberbeschickung, der Reinheit und dem specifischen Gewicht der Salpetersäure, der Zeit und Wiederholung des Kochens mit derselben, dem Auswaschen und Glühen der Goldröllchen, der Reinheit des Bleies und Silbers von Gold etc.

Controlproben.

Zur Bestimmung des Silberrückhaltes führt man Controlproben aus, indem man chemisch reines Gold, Silber und Kupfer im Verhältniss der Zusammensetzung der zu untersuchenden Legirungen abwiegt, mit derselben Menge Blei auf gleichen Capellen wie letztere in gleicher Weise abtreibt und überhaupt ganz so verfährt, wie bei den eigentlichen Proben. Das Mehrgewicht des Goldes ergiebt dann den Silberrückhalt, welcher in Abzug zu bringen ist. BODEMANN konnte denselben bei 10 Min. langem Kochen nicht unter $^1/_8$ Grän pro Mark Gold = $^1/_2$ Tausendstel herabbringen. Wie bereits bemerkt, wird derselbe aber, wenn man 3mal mit Säure die erforderliche Zeit gekocht hat, durch den Capellenzug reichlich gedeckt und es bedarf solcher Controlproben nur von Zeit zu Zeit, um sich von der unveränderlichen Beschaffenheit der Probirmaterialien (Capellen, Blei, Inquartationssilber, Säuren etc.) zu überzeugen, wobei aber chemisch reines Gold (S. 133) anzuwenden ist.

Modificationen.

Manche Probirer kochen nur zweimal mit Salpetersäure und machen dann jedesmal eine Controlprobe, um den Silberrückhalt in Abzug bringen zu können. Dies ist aber überflüssig, wenn man dreimal mit Säure kocht. Im ersteren Falle wird dann auch wohl die Flüssigkeit von der zweiten Kochung zur ersten der folgenden Probe verwandt, die zweite Kochung aber mit frischer concentrirter Säure vorgenommen (Londoner Münze). — Zuweilen kocht man nur ein- oder zweimal und zieht, ohne eine Controlprobe zu machen, von dem Golde eine durch besondere Proben gefundene Menge ($^1/_4$ Grän = 1 Tausendtheil) ab, welche durch die dritte Kochung weggenommen sein würde. Dieses Verfahren ist aber unzuverlässig, wenn man die Verschiedenheit der Metalllegirung, der Dichtigkeit der quartirten Goldröllchen, des Silbergehaltes etc. ohne gemachte Vorprobe ausser Acht lässt. Neuerdings sind die Beimischungen des Goldes mannigfaltiger geworden, man findet darin zuweilen einen Gehalt an Pt, Pd, Ir, Rh, Ni etc., welche Metalle man in den kleinsten Quantitäten nicht immer erkennt, die aber auf die

Abscheidung des Silbers vom Golde durch Salpetersäure von wesentlichem Einflusse sind, namentlich einen ungleichmässigen Silberrückhalt veranlassen, wenn man nur einmal mit Säure kocht.

Platin, Iridium und Rhodium im Gold.

b) in Folge eines Gehaltes an Platin, Iridium und Rhodium, welcher zum Theil weder auf der Capelle, noch durch Salpetersäure auf gewöhnlichem Wege abgeschieden werden kann.

Platin.

α) Bei einigen Tausendtheilen Platin erscheinen die abgetriebenen Goldkörner oberflächlich krystallinisch oder rauh, bei grösserer Menge grau, nicht abgegangen, platt gedrückt oder formlos ausgebreitet und die Röllchen haben eine blasse gelbgraue Farbe. In geringer Menge vorhanden schadet das Platin der Goldbestimmung nicht, indem es sich in Verbindung mit viel Silber in Salpetersäure auflöst und eine wasserhelle Lösung giebt. Erscheint diese gelblich, so rührt dies von Palladium her. In der salpetersauren Silberlösung kann man das Platin auf die Weise nachweisen, dass man entweder Kochsalz hinzufügt, das gefällte Chlorsilber abfiltrirt, aussüsst, das Filtrat mit Salmiaklösung zur Trockne dampft, die trockne Masse mit absolutem Alkohol auswäscht und den rückständigen gelben Platinsalmiak durch Glühen in Platinschwamm verwandelt; oder man dampft die Platin-Silberlösung sofort zur Trockne, schmilzt die trockne Masse mit Borax bei allmälig steigender Hitze auf ein Platin-Silberkorn und scheidet dieses nach §. 142 mittelst Schwefelsäure. In nicht zu sauren, alkoholfreien Gold- und Platinauflösungen giebt sich ein Palladiumgehalt an dem gelben Niederschlag zu erkennen, der mit Quecksilbercyanid entsteht.

Bei einem grösseren Platingehalt im Golde (über 3—4 %) treten die oben angegebenen Erscheinungen beim Abtreiben in verstärktem Masse hervor; selbst bei höherer Temperatur geben die Proben keinen Blick. In solchem Falle treibt man das Gold-Platinkorn mit dem 3fachen Inquartationssilber und etwas Blei ab, wobei man die Capelle kurz vor dem Blick etwas rütteln muss, damit die Masse nach Aufsaugung der letzten Glättetheile von der Capelle erstarrt und eine gleichmässigere Legirung giebt. Das Korn wird ausgeplattet und wie eine Goldprobe (S. 309), nur länger mit Salpetersäure gekocht, wobei sich neben allem Silber der grösste Theil des Platins in der Säure auflöst. Um letzteres bis auf Spuren, z. B. bei 10 % Platingehalt, aus dem Goldröllchen zu entfernen, muss die Operation des Beschickens mit Silber und des Behandelns mit Salpetersäure so oft

(bei viel Platin etwa bis 5mal) wiederholt werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmende Resultate geben.

Ist zu viel Beschickungssilber genommen, so wird sowohl das Gold, als der nicht auflösliche Theil des Platins von der Säure in so feine Theile zerrissen, dass sie in der Flüssigkeit schwimmen bleiben, dieselbe braun färben und sich ohne Filter nicht sammeln lassen. Man muss dann entweder durch verminderte Silberbeschickung oder durch Zusatz von chemisch reinem Gold, welches demnächst wieder in Abzug gebracht wird, das Zerfallen des Röllchens zu verhindern suchen. Ein Zusatz von feinem Silber und feinem Gold wird auch dann nöthig, wenn der Platingehalt so bedeutend steigt, dass die Röllchen von der Säure wenig oder gar nicht angegriffen werden. Es fehlt noch an genauen Daten über das zur Auflösung des Platins erforderliche beste Verhältniss an Silber.

Nach PETTENKOFER[1]) trägt ein Platingehalt im Gold, der in fast allem Scheidegold einige Tausendstel ausmacht, zur Steigerung des Silberrückhaltes bei, macht auch das Gold spröder. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali oder Natron in einem Platin- oder Porzellantiegel und Auswässern der Masse lässt sich fast alles Silber als Silbervitriol ausziehen. Das Platin kann man durch Schmelzen des Goldes mit Salpeter als Platinoxydkali ausziehen, wobei aber auch ein nicht unbedeutender Goldabgang stattfindet. Platin disponirt Gold zur Oxydation, durch Silber wird ersteres davor geschützt.

Rhodium und Iridium.

β) Rhodium und Iridium geben sich an schwarzen Flecken auf der Oberfläche der abgetriebenen Körner und Goldröllchen, häufig erst mit Hülfe eines Vergrösserungsglases zu erkennen. Bisweilen sind dieselben aufgeplatzt und es zeigt sich unter der Aufplatzung ein schwarzes Pulver.

Zur Abscheidung des Iridiums löst man die Röllchen in Königswasser, verdünnt, filtrirt vom Iridium ab und fällt das Gold aus der Lösung durch frisch bereiteten Eisenvitriol (S. 139). Rhodium löst sich bei vorherrschendem Gold auch in Königswasser, wird aber nicht durch Eisenvitriol gefällt.

Bei einem Rhodiumgehalt allein vereinigt man das Gold mit 3—4 Thln. Silber, scheidet in gewöhnlicher Weise Silber durch Salpetersäure ab und schmilzt das gut ausgesüsste und getrocknete poröse Röllchen mit saurem schwefelsauren Natron

---

1) Bgwfd. XII, 4, 38; XIII, 180. — B. u. h. Ztg. 1847. S. 710, 745.

in einem Platinschälchen, wobei sich das Rhodium unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung eines dunkelrothen bis schwarzen Salzes neben dem Rückhalt von Silber löst.

Nachdem man die flüssige Salzmasse vom Golde auf eine reine Eisenplatte abgegossen, schmilzt man dasselbe wiederholt mit saurem schwefelsauren Natron, bis das flüssige Salz nur noch wenig gefärbt ist. Dann wird dasselbe abgegossen, das Goldröllchen einige Mal mit destillirtem Wasser ausgekocht, getrocknet und geglüht. Man versichert sich von der völligen Entfernung des Rhodiums noch dadurch, dass man das Gold wieder mit dem 3fachen Silber beschickt und weiter wie vorhin verfährt. Erleidet das Goldkorn keinen Gewichtsverlust und wurde das Natronsalz nicht mehr gelb gefärbt, so ist kein Rhodium mehr vorhanden.

Palladium.

γ) Palladium geht mit dem Silber in Lösung, wenn man palladhaltiges Gold mit dem 3fachen Silber beschickt und sonst wie bei einer Goldprobe verfährt. Das zurückbleibende Gold wird gewogen, aus der verdünnten Lösung das Silber durch Kochsalz und das Palladium durch Zink metallisch gefällt.

Goldhaltiges Silber.

§. 134. Probe für goldhaltiges Silber. Enthält die Legirung auf 1 Theil Gold mehr als 3 Theile Silber, so erfolgt bei Behandlung derselben mit Salpetersäure das Gold in Pulverform, z. B. schon bei dem Verhältniss von 1 : 4. Der Silberrückhalt im Staubgold hängt auch hier von dem Silberverhältniss ab und hat letzteres darauf Einfluss, ob man ein oder mehrere Mal mit Säure kochen muss. Erfahrungsmässig genügt zur Erhaltung richtiger Resultate ein einmaliges Kochen mit concentrirter Salpetersäure, wenn auf 1 Gold wenigstens 8 Silber vorhanden sind; ist das Silberverhältniss geringer, so muss man den Goldstaub noch 2mal in starker Säure kochen oder die Legirung mit einer passenden Menge goldfreiem Silber und Blei auf der Capelle vereinigen. Bei einem Kupfergehalt muss die Legirung zuvor mit der hinreichenden Menge Blei (S. 307) abgetrieben werden und zwar in um so niedrigerer Temperatur, je mehr der Silbergehalt vorwaltet.

Scheidungsverfahren.

Man wägt je nach dem Goldgehalt der Legirung grössere oder geringere Mengen (gewöhnlich ½ — 1 Grmm.) Legirung doppelt ein und wirft die nöthigenfalls mit Blei abgetriebenen Körner, welche bei geringem Goldgehalt nicht platt geschlagen zu werden brauchen, in den heisse Salpetersäure enthaltenden

Kolben, wo dann gleich eine lebhafte rasche Auflösung stattfindet und, was nothwendig ist, leichter eine wasserklare Flüssigkeit nach vollendeter Auflösung erfolgt. Erscheint die Flüssigkeit von schwimmenden, nicht fällbaren Goldtheilchen trübe, was natürlich zu Goldverlusten führt, so ist häufig die Ursache hiervon, vorzüglich bei sehr geringen Goldgehalten im Silber, eine zu starke Salpetersäure. Zur Ersparung von frischer Säure und um den Goldstaub mehr zum Klumpen zu bringen, so dass er sich besser sammeln und abspülen lässt, wendet man als Auflösungsmittel wohl die vom Golde abgegossene salpetersaure Silberlösung an, welche immer noch viel überschüssige Säure enthält. Man macht aus dieser silberhaltigen Salpetersäure eine schwächere und eine stärkere Mischung, erstere für arme, letztere für reiche Proben. Es ist beim Kochen immer abzuwarten, bis dasselbe aufhört und ein durch plötzliche Dampfentwicklung verursachtes Aufstossen eintritt, welches als Beweis dient, dass der die Dampfentwicklung befördernde Auflösungsprozess aufgehört hat.

Ist dieses der Fall, so lässt man sich zunächst das im Pulver oder in braunen oder schwarzen Flocken abgeschiedene Gold gehörig absetzen, giesst vorsichtig die Flüssigkeit ab, spült, wie bei Röllchen, 3mal mit heissem destillirten Wasser nach, kippt den mit Wasser gefüllten Kolben in einen kleinen spitzen, sehr glatten, unglasirten Thontiegel (oder einen kleinen halbkugelförmigen Porzellantiegel) um, wartet unter Klopfen an denselben, bis alle Goldtheilchen heruntergefallen, hebt den Kolben ab, giesst das im Tiegel befindliche Wasser an einem Stäbchen ab, trocknet den bedeckten Thontiegel vor der Muffel (den bedeckten Porzellantiegel, welcher das Wasser nicht aufsaugt, sehr vorsichtig, z. B. im Stubenofen) und glüht ihn dann so stark, dass sich demnächst das zu einer schwammigen Masse zusammengesinterte Gold leicht herausschütten lässt. Dasselbe wird besser in diesem Zustande verwogen, als zuvor mit etwas reinem Blei auf der Capelle zu einem Korn abgetrieben, wobei namentlich bei grösseren Goldgehalten ein Bleirückhalt im Korn bleiben kann. UNGERER[1]) empfiehlt, nach dem Abgiessen des Wassers den Goldstaub in einem Tropfen Quecksilber anzusammeln, das Amalgam auf einer Kohle oder Capelle zu glühen und das Gold dann zu einem Korn zusammenzuschmelzen.

1) DINGL., Bd. 143. S. 464.

Es empfiehlt sich, auch bei diesen Proben von Zeit zu Zeit einige synthetische Versuche durch Legirung von reinem Gold mit reinem Silber auf der Capelle auszuführen und das Verfahren zu prüfen. Kommt es auch auf eine genauere Bestimmung des Silbergehaltes an, so muss man bei vorangegangenem Abtreiben den Capellenzug (S. 271) in Rücksicht ziehen, welcher durch eine Controlprobe, die in vorhinniger Weise angestellt wird, oder durch eine GAY-LUSSAC'sche Silberprobe mit der Probelegirung ermittelt wird.

Controlproben.

2. Kapitel.

Sonstige Goldlegirungen.

§. 135. Probirverfahren. Ausser den Legirungen des Goldes mit Silber allein oder gleichzeitig mit Kupfer kommen noch folgende vor:

Sonstige Legirungen.

1) Gold und Kupfer. Durch Abtreiben mit Blei lässt sich das Kupfer nicht vollständig entfernen (S. 306), wohl aber, wenn man die Legirung mit der 3fachen Menge Silber (vom Golde) beschickt und sonst wie bei einer Goldprobe verfährt.

2) Gold und Quecksilber. Man destillirt das Quecksilber in einer Glasretorte ab und siedet den Rückstand bei ganz allmälig steigender Temperatur mit 8 Thln. Kornblei an.

3) Goldhaltiges Eisen, Stahl etc. Man löst in Salpetersäure, dampft zur Trockne und siedet die trockne Masse mit 8—12 Thln. Kornblei und Borax an.

4) Gold und Blei oder Wismuth. Bei grösserem Goldgehalt wird direct abgetrieben, bei geringerem concentrirt man zuvor mehrere Proben auf dem Ansiedescherben zu einem König (S. 242).

5) Gold mit Palladium, Rhodium und Iridium. Hiervon war schon S. 313 und 314 die Rede; die Probirmethoden für Legirungen des Goldes mit Platin werden bei letzterem angegeben werden.

VI. Platin.

Probirmethoden.

§. 136. **Allgemeines.** Die hierher gehörigen Proben erstrecken sich auf die Untersuchung der Platinerze und der Platinlegirungen auf ihren Platingehalt. Früher bediente man sich hierzu nur des nassen Weges; durch die neueren wichtigen Forschungen DEVILLE's und DEBRAY's sind jedoch auch Probirmethoden auf trocknem Wege aufgefunden.

---

1. Kapitel.

Proben für Platinerze.

Platinerze.

§. 137. **Allgemeines.** Die Platinerze bestehen aus gediegen Platin (Platinsand), welches in Verbindung mit Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Eisen und Kupfer, seltener Blei und Silber in Form von Körnern, feinen Blättchen oder Sand in aufgeschwemmtem Lande oder dem Sande der Flüsse vorkommt und als Gemengtheile Osmirid, Gold, Titan-, Chrom- und Magneteisenstein, Serpentin, Spinell, Zirkon, Quarz etc. enthält. Die Erze kommen meist nur im aufbereiteten Zustande (rohe Platina) zur Untersuchung, wobei denselben wohl das Gold durch Quecksilber und das Eisenerz durch Magnete zuvor entzogen wird.

Solche Erze können auf trocknem und nassem Wege oder durch eine Combination beider auf ihren Platingehalt probirt werden.

Ausser den Erzen kommen auch wohl die bei Verarbeitung der Erze erfolgenden Rückstände (Platinrückstände) zur Untersuchung, welche die ungelöst bleibenden Platinmetalle, hauptsächlich aber Osmirid und Sand enthalten.

§. 138. **Trockne Proben.**

Probe für Platinsand.

A. Die von DEVILLE und DEBRAY [1]) angegebene Probe für Platinsand umfasst nachstehende Operationen:

Goldbestimmung.

1) Goldbestimmung. 10 Gramm Platinsand werden

1) Ann. de chim. et de phys. Tom. 56. p. 385. DINGL., Bd. 154. S. 130. B. u. h. Ztg. 1860. S. 256. GRAHAM-OTTO's Chemie. 1863. Bd. 2. Abthlg. 3. S. 1077.

mehrere Stunden mit kleinen Quantitäten siedenden Quecksilbers behandelt, mit reinem und heissen Quecksilber ausgewaschen, das Goldamalgam geglüht und das zurückbleibende Gold gewogen, wobei dessen Menge etwas zu gering, aber hinreichend genau gefunden wird.

Sandbestimmung.

2) Sandbestimmung. In einen mit Borax glasirten hessischen Tiegel thut man 7—10 Gramm reines gekörntes Silber, darauf 2 Gramm Erz, dann 10 Gramm geschmolzenen Borax und obenauf ein Stückchen Holzkohle. Man bringt die Masse unter Umrühren in vollständigen Fluss, wobei der Sand vom Borax verschlackt und alle edlen Metalle vom Silber aufgenommen werden. Der Sandgehalt ergiebt sich dann aus der Gewichtsdifferenz.

Platinbestimmung.

3) Bestimmung des Platingehaltes. Man bringt ein Gemenge von 50 Gramm Erz mit 75 Gramm Kornblei und 50 Gramm Bleiglanz in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen, fügt 10—15 Gramm Borax hinzu und steigert die Temperatur unter stetem Umrühren mit einem Pfeifenrohr bis zur Schmelzhitze des Silbers. Sind keine Platinkörner mehr zu bemerken, so trägt man bei gesteigerter Temperatur allmälig 50 Gramm Bleiglätte in den Tiegel, wobei das vom Bleiglanz geschwefelte Eisen und Kupfer oxydirt und dann verschlackt wird. Man hört mit dem Zusatz an Bleiglätte auf, wenn keine schweflige Säure mehr entweicht und das zum Umrühren dienende Pfeifenrohr von der überschüssigen Bleiglätte angegriffen wird. Platin mit seinen Begleitern (Palladium, Rhodium, Iridium), sowie Osmirid sammeln sich im Blei, letzteres am tiefsten Puncte in demselben an. Nach dem Erkalten des Tiegels wird der etwa 200 Gramm wiegende König entschlackt, rein geputzt, der Osmirid enthaltende untere Theil, etwa $^1/_{10}$, abgesägt und das Abgesägte gewogen. Der gepulverte obere spröde Theil und die Sägespäne werden zusammen gewogen und etwa $^1/_9$ davon bei der Schmelztemperatur des Goldes auf der Capelle abgetrieben, wo dann schwammförmiges Platin mit noch 28 % Blei zurückbleibt, welcher Gehalt durch Glühen auf einer neuen Capelle auf 6—7 % herabgeht. Um letzteren noch abzuscheiden, wird der Rückstand von der Capelle entweder nach der im Grossen ausgeführten Methode von DEVILLE und DEBRAY in einem kleinen Kalkofen gereinigt oder mit dem 5—6fachen Silber unter Bleizusatz abgetrieben und aus dem Mehrgewicht des Silbers der Platingehalt in $^1/_9$ der Masse gefunden und

dieser dann auf den ganzen oberen Theil nebst Sägespänen berechnet. Mittelst kochender Schwefelsäure kann das Silber vom Platin weggelöst werden.

Um nun auch das in dem abgesägten Theil vorhandene Platin in Anrechnung zu bringen, löst man das Blei durch die 10fache Menge Salpetersäure, mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, weg, wäscht den aus körnigem Osmirid und sehr feinpulverigem Platin bestehenden Rückstand erst mit angesäuertem, dann mit destillirtem heissen Wasser durch Decantiren aus, trocknet, wiegt und extrahirt aus der Masse durch heisses Königswasser das Platin. Das zurückbleibende gut ausgewaschene und getrocknete Osmirid wird gewogen und das Platin aus dem Verlust gefunden. Auch lässt sich aus dem Rückstande mittelst eines ganz dichten Seidensiebes das feine Platinpulver von dem körnigen oder schuppigen Osmirid trennen. Da Palladium, Osmium und Iridium stets eine constante Menge von 4 — 5 % im Platin ausmachen, so zieht man von dem gefundenen Gewicht des letzteren 4—5 % für jene Metalle ab.

Dieses Probirverfahren ergiebt den Platingehalt nicht minder genau, als eine Analyse auf nassem Wege.

Die Bestimmung der übrigen Platinmetalle erfordert complicirtere Operationen auf nassem Wege.[1])

Probe für Platinrückstände.

B. Probe für Platinrückstände.[2]) 50 Gramm Platinrückstände werden je nach ihrem Sandgehalt mit 150 — 200 Grmm. Bleiglätte und je nach dem Gehalt an Osmirid mit 50 – 100 Grmm. Blei unter Umrühren mit einem Pfeifenrohr $^1/_2$ Stunde bei Rothglühhitze geschmolzen, der erfolgende König nach dem Entschlacken mittelst warmer Essigsäure und Bürste gereinigt, durch verdünnte Salpetersäure das Blei, Palladium und der grösste Theil des Rhodiums weggelöst, aus dem gut ausgewaschenen und gewogenen Rückstand durch Königswasser das Platin nebst etwas Iridium und Rhodium ausgezogen, das rückständige Osmirid gewogen und aus der Differenz das Gewicht des eine geringe Menge Rhodium und Iridium enthaltenden Platins gefunden.

§. 139. Nasse Proben.

Goldfreie Erze.

1) Goldfreie Erze. 5 — 10 Grmm. Platinerz werden

---

1) Siehe Wöhler's Mineralchemie. 1861. S. 95, 98.

2) Wöhler, Mineralchemie. 1861. S. 102. Graham-Otto's Chemie. 1868. Bd. 2. Abthlg. 3. S. 1083.

nach und nach mit 10—15 Thln. Königswasser versetzt, welches aus 3 Thln. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 1 Thl. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. bereitet worden, und so lange unter öfterm Abgiessen der gesättigten Lösung in einer Porzellanschale digerirt, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, d. h. bei der neuen Digestion des ausgewaschenen Rückstandes mit Königswasser keine gelb gefärbte Lösung mehr entsteht. Nach HESS [1]) wird die Auflösung dadurch beschleunigt, dass man das Erz mit dem 2—4fachen Zink zusammenschmilzt, aus dem feingepulverten König erst durch verdünnte, dann durch stärkere Schwefelsäure das Zink, hierauf durch Salpetersäure Eisen, Kupfer und Blei auszieht und den Rückstand dann mit Königswasser behandelt. Ungelöst bleiben Osmirid, Körner von Titaneisen, Chromeisen, Quarz etc., in Lösung gehen Platin, Iridium, Rhodium, Palladium etc.

Man dampft nun die saure Lösung etwas, aber nicht zu stark ein und fügt so lange Salmiaklösung hinzu, als noch ein Niederschlag von etwas Iridium enthaltendem Platinsalmiak entsteht ($NH^4 Cl + Pt Cl^2$); bei zu starker Concentration scheidet sich mehr Iridiumsalmiak ab. Der Platinsalmiak wird mit kaltem Wasser oder besser mit 75—80grädigem Alkohol wiederholt ausgewaschen, das Waschwasser aufgehoben, ersterer getrocknet, gelinde geglüht und der entstandene iridhaltige Platinschwamm gewogen.

Die ersten Auswaschwasser geben, bis auf $^1/_{12}$ eingedampft, beim Erkalten Platin- und Iridiumsalmiak; die schwächeren beim Abdampfen und Glühen der trocknen Masse einen Rückstand, welcher nochmals wie rohes Erz behandelt wird, desgleichen der geglühte Platin- und Iridiumsalmiak.

Wird der iridhaltige Platinschwamm mit mit 4—5 Thln. Wasser verdünntem Königswasser bei 40—50° C. wiederholt digerirt, so löst sich nur Platin und aus der Lösung kann durch Salmiak reiner Platinsalmiak gefällt werden. Ein gleich reineres Platin erfolgt, wenn man die königsaure Lösung bis 35° B. verdünnt und so viel Kalkmilch zusetzt, dass die Lösung noch sehr schwach sauer bleibt. Es werden die Oxyde von Iridium, Rhodium, Eisen, Kupfer und zum Theil von Palladium gefällt und in Lösung bleiben Platin als Calcium-Platinchlorid, ein wenig Palladium und Spuren der anderen Platinmetalle. Die Lösung

1) DINGL., Bd. 133. S. 270.

wird erst in einer Porzellanschale abgedampft, dann in einer Platinschale völlig eingetrocknet, der in kleine Stücke zerschlagene Rückstand unter der Muffel zur Zersetzung des Platinsalzes calcinirt, aus der gepulverten Masse das Chlorcalcium anfangs mit Wasser, dann mit etwas Salzsäure ausgewaschen und der zurückbleibende Platinschwamm getrocknet und gewogen.

Goldhaltige Erze.

2) Goldhaltige Erze.[1]) Zur Bestimmung des Gold- und Platingehaltes zersetzt man 5—10 Grmm. Erz durch Königswasser vollständig, dampft die Lösung unter Hinzufügung von Salmiaklösung im Wasserbad zur Trockne, zieht aus der trockenen Masse mittelst absoluten Alkohols, bis sich dieser nicht mehr färbt, Goldchlorid aus, scheidet aus der Lösung durch Eisenvitriol (S. 133) Gold ab, digerirt dieses mit reiner Salzsäure, filtrirt, wäscht aus und wiegt dasselbe im getrockneten und geglühten Zustande. Sollte dasselbe nicht rein sein, so kann man es mit Quartationssilber und Blei abtreiben und aus dem Metallkorn das Gold durch Salpetersäure abscheiden (S. 309) oder auch das Gold, nachdem das Filter verkohlt, mit etwas Boraxglas im Sodapapiercylinder auf Kohle vor dem Löthrohr zu einem Korne zusammenschmelzen.

Der Rückstand von der Alkoholextraction, welcher das Platin als Platinsalmiak enthält, wird geglüht, die geglühte Masse mit Königswasser behandelt und aus der erfolgenden Lösung das Platin durch Salmiak in vorhinniger Weise (S. 321) gefällt.

---

2. Kapitel.

Proben für Platinlegirungen.

Platinlegirungen.

§. 140. Allgemeines. Die Legirungen des Platins haben im Allgemeinen nur wenig Anwendung. Erst neuerdings benutzt man Verbindungen des Platins mit Iridium und Rhodium statt reinen Platins zu chemischen Geräthschaften, weil sie härter sind und von Säuren weniger leicht angegriffen werden, als letzteres. Die Zusammensetzung solcher Legirungen muss auf analytisch-chemischem Wege ermittelt werden.

Zuweilen findet sich in Silber und Gold ein Platingehalt, wozu sich wohl noch Kupfer gesellt. Für derartige Legirungen

1) Ausführliches Verfahren in Wöhler's Mineralanalyse. 1861. S. 95.

sind dokimastische Methoden hauptsächlich von CHAUDET [1]) angegeben, welche aber nicht immer befriedigen. Zur Controle des Proberesultates muss man in besonderen Fällen aus den einzelnen Metallen den Probelegirungen in der Zusammensetzung entsprechende Legirungen aus ihren Bestandtheilen herstellen und diese den gleichen Operationen, wie die Hauptproben, unterwerfen, um etwaige Differenzen aufzufinden.

§. 141. Platin mit Gold oder mit Gold und Kupfer. Höchstens ½ Grmm. der Legirung wird zur Abscheidung des Kupfers mit der hinreichenden Menge Blei im hintern Theil des aufs Höchste geheizten Muffelofens abgetrieben und zwar nimmt man bei 1—8 % Platin etwa dieselben Bleimengen, wie bei den gewöhnlichen Goldproben bei gleichen Kupfermengen (S. 307). Es genügt das 8—10fache Blei bei Legirungen, welche in 1000 Thln. weniger als 200 Platin und 200 Kupfer enthalten; sind 500 Thle. und mehr Kupfer und weniger als 200 Thle. Platin vorhanden, so nimmt man 14—16 Bleischweren und muss auf 30 steigen, wenn der Platingehalt mehr als 200 Thle. beträgt. In diesem Falle ist auch das erhaltene Korn nochmals mit dem 2—4fachen Blei sehr heiss abzutreiben.

Kupferhaltige Legirungen.

Aus der Platingoldlegirung wird alsdann bei geringeren Platingehalten das Platin mittelst Silbers und Salpetersäure (S 313) entfernt und aus der Differenz berechnet, bei grösserem Platingehalt aber die Legirung in Königswasser gelöst und, wie §. 139, 2. angegeben, weiter verfahren.

Eine **kupferfreie Legirung** wird einer der beiden letzteren Scheidungsmethoden sofort unterworfen.

Kupferfreie Legirungen.

§. 142. Platin mit Silber und Kupfer. Die Legirung wird mittelst einer hinreichenden Bleimenge (S. 323) sehr heiss abgetrieben, wobei die Bestimmung des Silbergehaltes bis auf einige Tausendtheile unsicher ausfällt. Da in Salpetersäure Platin durch Silber zur Auflösung disponirt wird (S. 313), so wendet man zur Scheidung concentrirte Schwefelsäure in Kochhitze an, in welcher sich, wenn auf 1 Thl. Platin 2 Thle. Silber vorhanden sind, das Silber auflöst und das Platin in Gestalt eines Röllchens, wenn die Legirung in ein solches verwandelt, erfolgt. Bei weniger Silber bleibt ein Theil desselben beim Platin zurück, bei mehr entsteht unsicherer zu wägendes pulverförmiges Platin, welches beim Glühen nicht, wie das Gold, zusammenfrittet.

Verfahren.

1) CHAUDET's Probirkunst. Deutsch von HARTMANN. 1838. S. 129.

Von der Einwirkung des Platins aufs Silber beim Abtreiben war S. 313 die Rede.

Vorprobe.

Um die Menge des Inquartationssilbers zu ermitteln, bedarfs einer Vorprobe in der Weise, dass man höchstens $^1/_2$ Grmm. Legirung mit dem 2fachen Silber und der erforderlichen Bleimenge bei sehr hoher Temperatur abtreibt, das Korn ausplattet und in Röllchenform 2mal in einem Kolben mit reiner Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. 10 Min. lang kocht, den Rückstand erst mit Schwefelsäure, dann mit Wasser, wie bei der Goldprobe, vollständig aussüsst, trocknet, glüht und wägt. Der Kupfergehalt wird aus dem Verlust gefunden.

Hauptprobe.

Bei der Hauptprobe treibt man höchstens $^1/_2$ Grmm. der Legirung, je nach dem Ausfall der Vorprobe, mit dem erforderlichen Zusatze von reinem Silber oder Platin mit der nöthigen Bleimenge in sehr hoher Temperatur ab. Zweckmässiger als ein Zusatz von Platin ist ein solcher von Gold, weil sich die Legirung dann leichter ausplattet und beim Abtreiben keiner so hohen Hitze bedarf. Musste man viel Gold zusetzen, so kann man das Verhältniss des Silbers gegen das Platingold auf 1 : $1^1/_2$ vermindern. Das Gold bleibt beim Platin. Das völlig bleifreie und unter mehreren Ausglühungen ausgeblechte Korn wird mit reiner Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. das erste Mal 10 - 12 Min. gekocht, die Lösung abgegossen, das Metall mit etwas Schwefelsäure abgewaschen, nochmals 7 — 8 Min. lang mit frischer Säure gekocht und, wie oben angegeben, weiter behandelt. Zugesetztes Gold oder Platin werden von dem gefundenen Platingewichte abgezogen.

Platin mit Gold etc.

§. 143. Platin mit Gold und Silber oder mit Gold, Silber und Kupfer. Derartige Legirungen erfordern nachstehende Operationen, einmal als Vorprobe, dann als Hauptprobe mit höchstens $^1/_2$ Grmm.:

1) Ermittlung des Kupfergehaltes durch Abtreiben mit Blei bei hoher Temperatur. Bei der Vorprobe nimmt man eine reichliche Bleimenge (S. 323), bei der Hauptprobe je nach dem Ausfall der Vorprobe die S. 323 angegebene Menge. Bei fehlendem Kupfergehalt geht man gleich zur nachfolgenden Operation über.

2) Trennung des Silbers von Gold und Platin mittelst Schwefelsäure, wobei aber nicht immer, wie bei reinem Platin, das Verhältniss von Silber zu Platingold wie 2:1 zu nehmen, weil sich sonst kleine Mengen Platin in der

Schwefelsäure mit lösen, sondern dasselbe nach CHAUDET und HAINDL[1]) wie folgt normirt werden muss:

a) Bei gleicher Gold- und Platinmenge oder vorwaltendem Gold darf die Silbermenge nicht mehr als $1^1/_4$ von der des Goldes und Platins zusammen betragen;

b) waltet Platin (bis zum 10fachen) gegen Gold vor, so ist $1^1/_2$ Silber auf 1 Platingold zu nehmen.

c) Ist gegen Platin weniger als $^1/_{10}$ Gold vorhanden, so nimmt man auf 1 Platingold 2 Silber.

Bei der Vorprobe wendet man letzteres Verhältniss an, bei der Hauptprobe dann das daraus sich ergebende richtige. Die Scheidung durch Schwefelsäure geschieht, wie oben (S. 324) angegeben.

3) Abscheidung des Platins und Silbers vom Golde durch Salpetersäure. Man inquartirt bei der Vorprobe mit 3 Thln. Silber, zieht durch Kochen mit Salpetersäure (S. 313) Platin und Silber aus, findet dann direct den Goldgehalt und aus der Differenz, da nach 2) das Silber bereits ermittelt worden, den Platingehalt. Die Hauptprobe kann danach mit der erforderlichen Silbermenge beschickt werden.

Zu jeder dieser 3 Proben muss man zur Erzielung möglichst genauer Resultate besondere Probemengen abwägen.

VII. Eisen.

§. 144. Allgemeines. Durch die dokimastischen Eisenproben will man entweder den wirklichen Eisengehalt eines Probirgutes auf nassem, mass- oder gewichtsanalytischem Wege bestimmen, oder auf trocknem Wege den ausbringbaren Roheisengehalt eines Erzes, Hüttenproductes etc. ermitteln und dabei gleichzeitig Kenntniss über die Qualität des Roheisens, das muthmassliche Schmelzverhalten des Probirgutes im Grossen, die erforderlichen Zuschläge der Qualität und Quantität nach, sowie über sonstige den Hüttenmann interessirende Umstände erhalten. Da das Roheisen 3—5 % und mehr fremde Substanzen (Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Mangan etc.) enthalten kann, so erfolgt auf trocknem Wege ein höherer Gehalt, als auf nassem.

Zweck der Proben.

1) ERDM. Journ., Jahrg. 1837. Bd. 1. S. 167.

Zu einer derartigen Untersuchung kommen hauptsächlich

Eisenerze.

1) Eisenerze[1]), als:

Eisenoxyduloxyd.

a) Magneteisenstein, $\dot{Fe}\,\ddot{Fe}$, mit 31 $\dot{Fe}$ und 69 $\ddot{Fe}$ oder 72,4 % metallischem Eisen, zuweilen $\dot{Mn}$ und $\ddot{Si}$ enthaltend und im innigen Gemenge mit letzterer kieseligen Magneteisenstein (Spitzenberg am Harze) bildend. Als demselben ähnliche Verbindungen werden wohl zur Eisengewinnung benutzt: Titaneisenstein, isomorphe Mischungen von $\dot{Fe}\ddot{Ti}$, oder ($\dot{Fe}$, $\dot{Mg}$) $\ddot{Ti}$ oder *m* ($\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$, $\dot{Mg}$) $\ddot{Ti}$ + *n* $\ddot{Fe}$ mit variablem Eisengehalt. (Der bekannte Titaneisensand von Taranacki enthält z. B. nach FREYTAG 27,53 $\dot{Fe}$, 66,12 $\ddot{Fe}$ und 6,17 $\ddot{Ti}$ und liefert 61 % Eisen). — Franklinit ($\dot{Fe}$, $\dot{Zn}$)^3 ($\ddot{Fe}$, $\ddot{Mn}$), welcher von Franklin in New-Jersey nach RAMMELSBERG enthält: 64,51 $\ddot{Fe}$, 13,51 $\ddot{Mn}$ und 25,30 $\dot{Zn}$ mit 45,16 Fe, 9,38 Mn und 20,30 Zn. — Eisenmulm, ($\dot{Fe}$, $\dot{Mn}$) $\ddot{Fe}$ mit 57,1 Fe und 13,2 Mn, zuweilen $\dot{Cu}$ und $\ddot{Si}$ enthaltend.

Eisenoxyde.

b) Hämatit, als Eisenglanz (rhomboëdrisch krystallisirt), rother Glaskopf (strahlig und krummschalig), Rotheisenstein (derb und erdig), Eisenglimmer (schuppig) und Eisenrahm (schaumig), Rotheisenstein, $\ddot{Fe}$ mit 70,0 Fe, zuweilen mit geringen Mengen Cr oder Ti.

Eisenoxydhydrate.

c) Brauneisensteine, und zwar ältere (brauner Glaskopf), $\ddot{Fe}^2\dot{H}^3$ mit 59,9 Fe, zuweilen $\ddot{Mn}$, $\ddot{Al}$, $\ddot{Si}$, $\ddot{P}$ und Spuren von $\dot{Co}$ und $\dot{Cu}$ enthaltend; jüngere (z. B. aus der Kreideformation zu Ilsede und Salzgitter im Hannoverschen, aus dem Alluvium) enthalten $\ddot{Fe}\,\dot{H}^2$ mit 81,6 Fe. Gemenge von Brauneisenstein und Kieselthon geben Thoneisensteine (thonige Brauneisensteine) und zwar schalige gelbe (Eisenniere), zuweilen inwendig hohl bei losem Kern (Adler- oder Klappersteine) und körnige gelbe (Bohnerz, Linsenerz, oolithischer Br., Pisolith). (Mit diesen, wohl Gelbeisensteine genannten Erzen sind die diesen Namen eigentlich führenden Eisensulphate, ($\dot{K}$, $\dot{Na}$) $\dddot{S}$ + 4 $\ddot{Fe}$ $\dddot{S}$ + 9 $\dot{H}$, nicht zu verwechseln.) Die jüngsten, aus eisenhaltigen Wässern durch den

---

1) Analysen von Eisenerzen aller Länder in: PERCY-WEDDING's Metallurgie. Bd. II. S. 290 u. f.

Einfluss verwesender Pflanzen in Sumpf- und Moorgegenden sich absetzenden Eisenoxydhydrate (Sumpf-, Wiesen-, Morast-, Seeerz, Raseneisenstein, Quellerz, Limonit, Ortstein, Ohr) sind im Wesentlichen Gemenge von Eisenoxydhydrat, $\overline{Fe}\,\dot{H}^2$, mit Manganoxyd und Quarzsand nebst Beimischungen von phosphorsaurem, kieselsaurem und huminsaurem Eisenoxyd und Oxydul; gewöhnlich mit $^1/_2$—2 % $\ddot{\overline{P}}$ und 28—40 % Fe; eigentliche Eisenphosphate kommen unter den Namen Grüneisenstein, $2\,\overline{Fe}^2\,\ddot{\overline{P}} + 5\,\dot{H}$ mit 62,5 $\overline{Fe}$ und Blaueisenerz oder Vivianit, $6\,(\dot{Fe}^3\,\ddot{\overline{P}} + 8\,\dot{H}), + (\overline{Fe}^3\,\ddot{\overline{P}}^2 + 8\,\dot{H})$ mit 33 $\dot{Fe}$ und 22,2 $\overline{Fe}$ vor. — Eisenocher, aus Quellen sich absetzendes $\overline{Fe}\,\dot{H}^n$, wohl mit schwefelsaurem, arsensaurem und dreifach basisch quellsatzsaurem Eisenoxyd und geringen Mengen $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\overline{Cr}$ etc.

d) Spatheisenstein (Sphärosiderit, Stahlstein, Flinz), $(\dot{Fe}, \dot{Mn}, \dot{Zn}, \dot{Ca}, \dot{Mg})\,\ddot{C}$, im reinen Zustande als $\dot{Fe}\,\ddot{C}$ mit 48,2 Fe; im Gemenge mit Thon thoniger Sphärosiderit, Thoneisenstein (die englischen Thoneisensteine, claybands, enthalten durchschnittlich 30—33 % Fe und 15—25 Thon, Erze von Südwales 20—47, von Staffordshire 29—38, von Derbyshire 42, von Yorkshire 32 und aus Schottland 28—41 Fe); im Gemenge mit Steinkohle und Schieferthon Kohleneisenstein, Blackband, (englische Kohleneisensteine enthalten 34—31 Fe, 20—25 Kohle und 10—15 Thon, nach dem Glühen 55—60 Fe; westphälische bessere Sorten 40 Fe im rohen und 50—60 Fe im gerösteten Zustande, $^1/_2$—1 % $\ddot{\overline{P}}$, ebensoviel S). Durch Verwittern oxydiren sich die Spatheisensteine (Weisserz) höher (Blauerz, Braunerz, reifer Spatheisenstein) und können, wie die thonigen, in thonigen Gelb- und Brauneisenstein und bei stattgehabter Einwirkung von Hitze in thonigen Rotheisenstein übergehen.

Eisencarbonate.

Minette (z. B. von Luxemburg und dem Teutoburger Walde), ein oolithischer Eisenstein, enthält $\dot{Fe}\,\ddot{C}$, $\overline{Fe}\,\dot{H}^2$ und $\overline{Fe}$, abwechselnd gemengt mit $\dot{Ca}\,\ddot{C}$ und Silicaten, sowie $^1/_4$—1 % $\ddot{\overline{P}}$ und bis 40 % Fe.

e) Kieseleisensteine. Verbindungen der Kieselsäure mit Eisenoxydul oder Eisenoxyd oder mit beiden, z. B. Cha-

Eisensilicate.

moisit 2 $\dot{Fe}^3 \dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}^6 \dddot{Si} + 12 \dot{H}$ mit 49 Fe, Eisengranat $\dot{Fe}^3 \dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}} \dddot{Si}$ mit 18—31 Fe, Nontronit $\dddot{\bar{Fe}} \dddot{Si}^2 + 6 \dot{H}$ mit 21—26 Fe etc.

Eisenschlacken.

2) Eisenhaltige Schlacken vom Frischen und Schweissen des Eisens und Stahls, Eisensilicate mit mehr oder weniger eingemengtem Eisenoxyduloxyd, je nachdem die Schlacken roher ($\dot{Fe}^3 \dddot{Si}$ mit 70 $\dot{Fe}$) oder gaarer sind (z. B. 6 $\dot{Fe}^3 \dddot{Si} + \dot{Fe}^9 \dddot{\bar{Fe}}$).

Geschwefelte Eisenverbindungen.

3) Eisenschwefelungen, als Schwefelkies $\overset{\prime\prime}{Fe}$ mit 46—49 Fe, Magnetkies $\overset{\prime}{Fe}^6 \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$ mit 60,8 Fe, Arsenkies $\overset{\prime\prime}{Fe}$ + Fe As mit 33,5 Fe, Leche etc. kommen seltener zur dokimastischen Untersuchung und bedürfen dann einer vorherigen vollständigen Abröstung.

---

1. Kapitel.

Trockne Eisenproben.

Zweck der Proben.

§. 145. Allgemeines. Die trocknen Eisenproben können bezwecken:

1) Die Ermittelung des aus einem Erze etc. ausbringbaren Roheisengehaltes, um danach den Ankaufspreis zu normiren, den Durchschnittsgehalt der Beschickung zu bestimmen oder zu controliren (Möllerprobe) u. dergl. m.

Die physikalischen Eigenschaften des Roheisenkönigs (Farbe, Bruchansehn, Geschmeidigkeit etc.) lassen häufig auf die Anwendbarkeit des Roheisens in der Technik schliessen; vollständige Kenntniss über die Brauchbarkeit eines Eisenerzes für einen bestimmten Zweck erhält man jedoch meist nur durch die Analyse desselben oder des daraus ausgebrachten Roheisenkönigs, z. B. über den Gehalt an Schwefel, Phosphor, Arsen etc.

2) Die Ermittlung der Zuschläge der Qualität und Quantität nach, welche zur Verschlackung der erdigen Bestandtheile im Erze und zum vollständigsten Roheisenausbringen erforderlich sind oder die Ermittlung des Verhaltens neuer Erze oder der Asche eines neuen Brennmaterials bei deren Zusatz zur bestehenden Beschickung (Beschickungsproben).

Beschickung der Erze.

Um einen vorliegenden Eisenstein richtig beschicken zu können, bedarf's der Kenntniss von der Schlackenbildung (S. 22)

und der im Erze enthaltenen erdigen Bestandtheile der Qualität und Quantität nach.

Wird dann ein richtig beschickter Eisenstein in Berührung mit Kohle einer allmälig steigenden Temperatur ausgesetzt, so reducirt sich zunächst das oxydirte Eisen, die metallischen Eisentheilchen kohlen sich bei höherer Temperatur und ist diese bis zum Schmelzpunct der schlackengebenden Bestandtheile gestiegen, so vereinigen sich die Kohleneisentheilchen zu einem Regulus unterhalb der gutgeflossenen Schlacke.

Grundsätze beim Beschicken.

Wesentliche Erfordernisse zum Gelingen der Eisensteinsproben sind demnach:

Passendes Erdenverhältniss.

1) Ein richtiges Verhältniss der schlackengebenden Bestandtheile der Qualität und Quantität nach. Die hauptsächlichsten Begleiter der Eisenerze pflegen Quarz, Thon oder kohlensaurer Kalk zu sein. Jeder dieser Körper ist für sich in gewöhnlichem metallurgischen Feuer entweder unschmelzbar (Quarz, Kalk) oder zu schwerschmelzbar (Thon), um eine passende Schlacke zu geben.

Dagegen vereinigen sich Kieselsäure, Thonerde und Kalkerde bei passender Temperatur zu schmelzbaren Verbindungen (Schlacken), und zwar giebt nach BODEMANN's Versuchen (S. 24) das Bisilicat der Kalk- und Thonerde, bestehend aus:

56 % Kieselsäure
30 „ Kalkerde
14 „ Thonerde

$4\,\dot{C}a^3\,\dddot{S}i^2 + 3\,\dddot{A}l\,\dddot{S}i^2$, die zwischen den drei Bestandtheilen mögliche leichtschmelzigste Verbindung. Eine derartige Schlacke ist zähflüssig (saiger), erstarrt langsam und hat ein glasiges Ansehen bei muschligem Bruche. Trotz ihrer relativen Leichtschmelzbarkeit pflegt man bei Eisensteinsproben statt dieser Schlacke lieber eine etwas kalkreichere, basischere zu bilden, welche sich dem Singulosilicat nähert, z. B. eine nach PERCY aus $2\,\dot{C}a^3\,\dddot{S}i + \dddot{A}l\,\dddot{S}i$ bestehende, entsprechend:

38 % Kieselsäure
47 „ Kalkerde
15 „ Thonerde

welche die 3 Bestandtheile nahezu in dem Verhältniss von $2\frac{1}{2} : 1 : 3$ enthält.

Solche Schlacken, obgleich bei etwas höherer Temperatur schmelzbar, als Bisilicatschlacken, sind dünnflüssiger, halten also

weniger leicht Eisenkörnchen zurück, haben weniger Neigung zur Eisenverschlackung, liefern bei schwefelhaltigen Eisensteinen ein schwefelärmeres Roheisen, meist halbirt oder grau, und haben auf dem Bruche ein emailartiges oder steiniges Ansehen.

Durch Zuschläge von Boraxglas oder Glas lassen sich solche Schlacken zwar leichtschmelziger machen, aber es verschlackt sich dann leichter Eisen, wenn das Erz nicht die hinreichende Zeit zur Reduction gehabt hat. Namentlich verbindet sich Borax schon bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur mit Eisenoxydul, bevor noch dessen Reduction eingetreten ist, weshalb Borax zweckmässig nur dann zur Anwendung kommt, wenn das Probirgut sehr strengflüssig ist oder durch einen grösseren Kalkzuschlag die Schmelzbarkeit vermindert worden.

Durch einen Manganoxydulgehalt des Erzes wird die Schlacke auch leicht und dünnflüssiger und die Bildung weissen Roheisens begünstigt, während sie ein grösserer Magnesiagehalt strengflüssiger macht und eine grössere Menge Kalk erfordert, um den Magnesiagehalt unter 20% herabzubringen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Manganoxydul wird dieser Einfluss eines grösseren Magnesiagehaltes gemindert. Ein geringer Magnesiagehalt neben Kalk- und Thonerde in der Schlacke erhöht, sowie die Anwesenheit mehrerer Basen überhaupt (S. 24), deren Flüssigkeit.

Passende Schlackenmenge.

2) Ein richtiges Verhältniss der Menge der Schlacke zu der des Roheisenkönigs. Bei zu geringer Schlackenmenge bleiben leicht Roheisenkörnchen im Innern des Kohlentiegels hängen; bei zu viel Schlacke bedarfs einer anhaltenderen Hitze, um die grössere Masse gehörig in Fluss zu bringen und eine Vereinigung der Roheisenkörnchen herbeizuführen. Es genügen auf 100 Thle. Roheisen 50—100 Theile Schlacke, wo dann der König von Schlacke bedeckt wird.

Sollte bei sehr armen Erzen in Folge der erforderlichen grössern Menge von Zuschlägen dieses Verhältniss wesentlich überstiegen werden, so giebt man wohl, um die grössere Schlackenmenge leicht- und dünnflüssiger zu machen, Zuschläge von Borax.

Beschaffenheit der schlackengebenden Bestandtheile.

3) Die Kenntniss von der Zusammensetzung der schlackengebenden Bestandtheile im Erze. Nur selten befinden sich in Eisenerzen die schlackengebenden Bestandtheile (Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Magnesia) gerade in einem solchen Verhältnisse, dass sie ohne Weiteres bei der Schmelz-

probe eine gute Schlacke geben (z. B. thonig-kalkige Eisensteine oder solche mit Mineralsilicaten, wie Granat, Feldspath etc.); meist bedarfs der Zuschläge, um das richtige Erdenverhältniss zur Schlackenbildung (S. 329) herzustellen. Um erstere passend wählen zu können, muss die Zusammensetzung der schlackengebenden Bestandtheile im Erze bekannt sein. Die Ermittlung derselben kann geschehen:

Analyse des Erzes.

a) am genauesten durch eine chemische Analyse oder für technische Zwecke häufig hinreichend genau durch das in §. 148 zu erwähnende abgekürzte Verfahren auf nassem und trocknem Wege nach BERTHIER.

Enthielt z. B. nach demselben ein Eisenerz

50 %	Eisenoxyd
25 „	Kieselsäure
10 „	Thonerde
3 „	Kalkerde
12 „	Wasser und Kohlensäure.
100	

und es soll eine Schlacke von der S. 329 angegebenen Zusammensetzung $2\dot{C}a^3 \dddot{S}i + \dddot{\bar{A}}l \dddot{S}i$ hergestellt werden, so lassen sich die erforderlichen Mengen Zuschläge wie folgt berechnen:

1 Atom Thonerde (51,4) erfordert zur Bildung von $\dddot{\bar{A}}l \dddot{S}i$ 1 Atom Kieselsäure (45), also werden die 10 Thle. Thonerde des Erzes 9 Thle. Kieselsäure aufnehmen, so dass zur Verbindung mit Kalkerde 25—9=16 Thle. übrig bleiben. Nach der obigen Formel bedürfen nun 2 At. Kieselsäure (90) 6 At. Kalkerde (168), also die obigen 16 Thle. von ersterer 30 Thle. von letzterer. Da nur 3 Thle. Kalkerde im Erze vorhanden sind, so müssen demselben zur Erzeugung der obigen Schlacke 30—3=27 Thle. Kalkerde oder 48 Thle. reiner kohlensaurer Kalk hinzugefügt werden.

Die Zusammensetzung der Zuschläge muss auch bekannt sein, z. B. des Kalkes, Thones etc.

Schätzen des Erdengehaltes.

b) durch qualitative Ermittlung der erdigen Bestandtheile im Erz mittelst einfacher Versuche oder nach ihren physikalischen Kennzeichen (Kalk braust mit Säuren, Thon giebt beim Anhauchen den charakteristischen Thongeruch und Quarz schlägt am Stahl Funken), Taxiren der etwaigen Quantität der einzelnen Bestandtheile, Beschicken thoniger Erze mit Kalk, kalkiger mit Thon und kieseliger mit Thon und Kalk in verschiedenen Verhältnissen, auch wohl Verschmelzen der Probe für sich ohne alle Zuschläge, und Beurtheilung des Schmelzausfalles hauptsächlich nach der Beschaffenheit der erfolgenden Schlacke. Hat man einmal nach diesem auf den Hütten häufig gebräuchlichen Verfahren für das Erz von einer gewissen Grube das passende

Zuschlagsverhältniss ermittelt, so kann dasselbe nahezu immer gleich bleiben. Mittelst dieses Verfahrens lässt sich auch das für die Praxis wichtige Resultat ermitteln, wie weit man mit den Zuschlägen, z. B. Kalkzuschlägen, herabgehen kann, um bei guter Roheisenqualität noch eine passende Schlacke zu erhalten, indem man dieselbe Probe oder bereits gattirte Erze mit verschiedenen Mengen Kalk in abnehmender Linie beschickt.

Zuschläge behuf blosser Bestimmung des Roheisengehaltes.

α) Kommt es nur darauf an, die Menge des aus einem Erze etc. ausbringbaren Roheisens zu ermitteln, ohne aus dessen Qualität Schlüsse für die Praxis ziehen zu wollen, so wählt man wohl auf den Hüttenwerken beim Ausbringen des Roheisens im Grossen nicht übliche aber kräftig solvirende und eine dünnflüssige Schlacke herbeiführende Zuschläge (Soda, Glas, Borax, Aetzkali).

Beispiele.

Rivot [1]) beschickt in dieser Absicht 40 Gramm quarziges oder thoniges Erz mit 40 Gramm Soda, und 20 Gramm kalkiges Erz mit 40 Gramm Borax in einer grösseren Eisentute von den S. 83 angegebenen Dimensionen und schmilzt nach §. 146 auf Roheisen.

Nach Stévart [2]) thut man 1 Ctr. Erz mit 15–20 % Kreide in eine Eisentute, bedeckt die Masse mit einem Stückchen Aetzkali oder Soda und schmilzt in gewöhnlicher Weise auf Roheisen. — Liebig erhitzt das Erz mit Soda und Cyankalium und schlämmt das reducirte Eisen rasch aus, damit sich dasselbe nicht oxydirt.

Zuschläge behuf Ermittlung des Roheisengehalts u. der Qualität des Roheisens.

β) Will man aus der Beschaffenheit des Roheisenkönigs von der Probe Schlüsse auf diejenige des im Grossen auszubringenden Roheisens machen und überall das Schmelzverhalten des Erzes kennen lernen, so ahmt man im Kleinen die Vorgänge bei dem Schmelzen im Grossen nach und wählt namentlich die auf Hüttenwerken üblichen Zuschläge, deren Zusammensetzung auf analytischem Wege ausgemittelt sein muss. Als solche kommen zur Verwendung: Quarz (S. 120) oder gestossener Sandstein, eisenfreier Thon (S. 121), eisen- und bleifreies Glas (S. 120), Hohofenschlacke (S. 136) und von phosphorsauren Salzen und Schwefelmetallen freier Kalk (S. 127), letzterer in Gestalt von kohlensaurem Kalk (Kreide und Marmor roh oder geglüht) oder von metallhaltenden Mineralien freiem Flussspath (S. 128). Dieser hat vor ersterem den Vorzug, dass er wegen seiner Schmelzbarkeit leichtflüssigere Schlacken giebt und namentlich bei kieselsäurereichen Erzen einen Theil der Kieselsäure als Fluorsilicium bindet, welches sich verflüchtigt und somit die Schlackenmenge nicht vermehrt.

---

1) Rivot, Docimasie. III Tom. p. 579.

2) B. u. h. Ztg. 1863. S. 55.

Der im Grossen als Zuschlag angewandte Kalkstein enthält höchstens 56 % $\dot{C}a$, mittlere Sorten nur 50 % $\dot{C}a$.

Wie bereits bemerkt (S. 330), wendet man Boraxglas (S. 121) wohl dann mit Vortheil an, wenn die Erze sehr strengflüssig sind oder bei armen, viel Zuschläge erfordernden Erzen. Statt des Quarzes nimmt man auch kieselsäurereiches Glas. Zuweilen schmilzt man verschiedene Zuschläge für sich zusammen und verwendet dann die gepulverte Masse zu den Eisenproben, z. B. in Ilsenburg eine Schmelze aus Thon, Kalk und Borax, der man nach Erforderniss noch Flussspath oder Glas oder beide zusetzt, wo dann aber die Zustände nicht mehr ganz, wie im Grossen, obwalten.

Beispiele.

Clausthal. Laborat.

Als Beispiele für die Beschickung verschiedener Erze sind unter anderen folgende anzuführen: Im Clausthaler Laboratorium für reiche Erze mit wenig oder gar keinen Erden (sowie für todtgeröstete Kiese und Leche) 10 % Flussspath, 10 % Kreide und 15—20 % Thon; für kalkige 15—20 % Thon, 20—40 % Quarz, bei gleichzeitigem grösseren Magnesiagehalt nach 10 % Kreide; für thonige 20—25 % Kreide und 20—25 % Flussspath; für kieselige 20 % Kreide, 25 % Flussspath und 5—10 % Thon und wenn sie arm sind, 10—15 % Flussspath und 2—3 % Thon mehr; für Eisensilicate, Eisenfrischschlacken, 15—20 % Kreide, 15—20 % Flussspath und 5—10 % Thon.

Rivot's Beschick.

Rivot[1]) setzt kalkigen Erzen Thon und wenig Quarz zur Bildung eines Verhältnisses von 40 $\dddot{S}i$, 15 $\dddot{A}l$ und 45 $\dot{C}a$ zu; für quarzige einen Dolomitzuschlag unter Bildung einer aus 40 $\dddot{S}i$, 40 $\dot{C}a$ und 20 $\dot{M}g$ bestehenden Schlacke oder einen Zuschlag von Thon und Kalk behuf Erzielung eines Verhältnisses von 50 $\dddot{S}i$, 12 $\dddot{A}l$ und 38 $\dot{C}a$. Letzteres Verhältniss giebt eine sehr gutschmelzbare Schlacke. 100 Quarz erfordern in letzterer nicht weniger als 150 Thon und 350—360 Kalk oder 250—260 Dolomit; auf 100 Thon kann man 100—120—130 Kalk und bei Anwesenheit von Kalk und Thon im Erz auf 100 Thon 110—130 kohlensauren Kalk rechnen; für sehr reiche Erze wendet derselbe 10 15 Gramm eines vorher zusammengeschmolzenen Flussmittelgemenges auf 20 Gramm Erz an, und zwar je nach dem grössern Kalk- oder Kieselerdegehalt Compositionen von nachstehender Zusammensetzung:

$\dddot{S}i$	35	40	50
$\dddot{A}l$	15	15	15
$\dot{C}a$	50	45	35.

Percy's Beschick.

Percy[2]) macht zur Auffindung der richtigen Beschickung für ein Erz gleichzeitig 3 Proben mit folgenden Gemengen: 4 Glas und 1½ Kalk, 2½ Glas und 2½ Kalk, 4 Kalk und 1 Glas und ersieht dann aus dem Schmelz-

1) Rivot, Docimasie. 1864. III Tome. p. 590.

2) Percy-Wedding, Metallurgie II, 453. B. u. h. Ztg. 1864. S. 197.

erfolge das richtige Verhältniss, bei welchem sich nahezu eine Singulosilicatschlacke (S. 329) erzeugt. In der Praxis haben sich für 10 Grain[1]) (0,648 Grm.) Erz nachstehende Gemenge in vielen Fällen bewährt: für reine Erze fast frei von aller Gangart (manche Magnet-, Roth- und Brauneisensteine): $2^1/_2$ 2 Grain Glas und $2^1/_2$—3 Grain Kalk oder 1—0 Sand, 2 Chinathon (S. 77) und $2^1/_2$ Kalk; z. B. Rotheisenstein gab mit 2 Glas und 3 Kalk 73,4% Roheisen, auf nassem Wege 69,75 Fe, Brauneisenstein mit $2^1/_2$ Glas und $3^1/_2$ Kalk resp. 45,0 und 43,45%; für kieselige Erze: 1 Glas und 4 Kalk oder 2 Chinathon und 4 Kalk; z. B. rohe Puddelschlacke mit 1 Glas und 4 Kalk 64.1% Roheisen und 56,54% Fe auf nassem Wege; für titanhaltigen Eisensand: $2^1/_2$ Glas, $1^1/_2$ Kalk und 1 Chinathon, mit 34,3% Roheisen und 32,13% Fe auf nassem Wege; für Erze mit Carbonaten von Ca, Mg und Mn: 4-3 Glas und $1^1/_2$—2 Kalk oder 1 Sand, 2 Chinathon und $1^1/_2$ Kalk; z. B. kalkiger Rotheisenstein mit 4 Glas und $1^1/_2$ Kalk 35,2% Roheisen und auf nassem Wege 33,35% Fe, Spatheisenstein mit 3 Glas und 2 Kalk resp. 40.4 und 34,25; für kieselige und thonige Erze: $2^1/_2$—0 Glas und $2^1/_2$—3 Kalk oder 0—2 Chinathon und 2—3 Kalk, z. B. Thoneisenstein mit $2^1/_2$ Glas und $2^1/_2$ Kalk 42,1% Roheisen und auf nassem Wege 37,55% Fe.

Bei Anwendung von Borax nimmt man z. B. für reine Erze das halbe Gewicht eines aus gleichen Theilen Kalk und Boraxglas bestehenden Gemenges; für kieselige und thonige 50% Kalk und 30% Borax; für kalkige 50% Borax und 30% Kalk oder weniger. —

Klasek's Beschick.

Nach Klasek[2]) beschickt man zu Przibram. 50 Pfd. quarz- und thonhaltige Roth- und Brauneisensteine mit 50 Pfd. Borax, 20 Pfd. Flussspath und 2 Pfd. Kohle, kalkige mit Borax allein oder mit quarzhaltigem Thon oder Quarz.

Leitung der Temperatur.

4) Die richtige Leitung der Temperatur. Damit das oxydirte Eisen im Erz hinreichend Zeit hat, sich zu reduciren und auch theilweise zu kohlen, bevor das Schmelzen der schlackengebenden Bestandtheile stattfindet, darf man bei der Schmelzprobe die Temperatur in der ersten Periode nur langsam steigern und dann erst die stärkste Hitze geben.

Die Dauer der letzteren hängt von der Intensität und Menge der Wärme ab, welche der angewandte Ofen geben kann.

Am leichtesten lässt sich die Temperatur in einem Windofen mit hoher Esse (S. 56) reguliren, namentlich wenn man denselben von oben anheizt (S. 59). Man giebt darin $^3/_4$—1 Stunde lang schwache Hitze, dann rasch eine etwa eben so lange, zum Schmelzen von Roheisen und Schlacke (1600—1800°) hinreichende Weissglühhitze. Im Gebläseofen steigt die Hitze vom Anfang an rascher und es genügt eine Schmelzdauer von im

1) 1 Gramm = 15,43 Grain.
2) B. u. h. Ztg. 1859. S. 147.

Ganzen $^3/_4$—$^5/_4$ Stunden, je nach der Strengflüssigkeit und Menge des angewandten Erzes.

Steigert man die Temperatur in der ersten Periode zu rasch, so verschlackt sich bei einer kieselerdereicheren Beschickung oder bei Anwendung von Borax oder Glas nicht reducirtes Eisenoxydul und giebt eine grüne Schlacke; bei basischer Beschickung entsteht ein schwach gekohlter, wohl nicht zu einem runden Korn zusammengeflossener eckiger König. Wirkt die hohe Temperatur in der letzten Periode zu anhaltend ein, so bildet sich ein stark graphitisches Korn und die Schmelztiegel können zu sehr erweichen und beim Herausnehmen Schaden erleiden. Dies geschieht im Gebläseofen leichter, als im Windofen.

Eintheilung d. Schmelzproben.

Das Schmelzen der Eisensteinsbeschickung auf Roheisen kann entweder in einer mit Kohle ausgefütterten Eisentute (deutsche Probe) oder im Gemenge mit Kohle in einem ungefütterten Thon- oder Graphittiegel (englische Probe) geschehen. Letztere lässt sich wegen Corrosion des Tiegels bei Möllerproben nicht anwenden und giebt, da namentlich von den Graphittheilchen an der Oberfläche der Schlacke Roheisenkügelchen eingeschlossen werden, etwas geringere Gehalte, als die deutsche Probe.

Zubereitung d. Proben.

§. 146. Deutsche Schmelzprobe auf Roheisen. 1 — 3 Gramm (gewöhnlich $^1/_2$ Probirctnr., seltener 20 Grm. (S. 332) des gepulverten, bei 110 oder 120° C. getrockneten und durch ein Sieb mit 16—24, auch wohl bis 32 Maschen pro Cm. geschlagenen Erzes werden in einer kleinen eisernen Reibschale (Taf. VI. Fig. 115) mit den erforderlichen Zuschlägen, welche die Voruntersuchung (S. 331) ergeben hat, erst gemengt, dann innig zusammengerieben, die Beschickung mittelst eines Borstenpinsels oder Hasenpfotens in eine Mengkapsel (Taf. VI. Fig. 126 a) gekehrt und aus dieser vorsichtig in eine mit Gestübbe ausgefütterte Eisentute [1]) mit Fuss (Taf. VII. Fig. 84) oder ohne Fuss (S. 84)

1) In der Berliner Bergakademie bezieht man nach Wedding die mit einem durchbohrten Deckel versehenen Tiegel (Taf. VI. Fig. 86 a) von Warmbrunn, Quilitz u. Co. daselbst. Die Masse zum Ausfüttern (S. 82) wird auf die Weise bereitet, dass man durch ein Haarsieb geschlagene Holzkohle mit gesaietem Gummiarabicumwasser von solcher Consistenz, dass es zwischen den Fingerkuppen leicht klebt, anknetet, bis sich keine Klümpchen mehr zeigen und die Masse sich in der Hand leicht ballen lässt, ohne Feuchtigkeit abzugeben. Man füllt den Tiegel mit der Masse, drückt mit sanfter

(Taf. VI. Fig. 86) gethan. (Von bereits im Grossen gattirten und beschickten Eisensteinen genommene Proben, Möllerproben, erhalten keine weiteren Zuschläge, wenn man nicht auf den Aschengehalt des im Grossen benutzten Brennstoffs Rücksicht nehmen will, indem sonst die entsprechende Menge Asche zur Probe gegeben wird; desgleichen setzt man wohl von den zu untersuchenden Eisensteinen eine Probe ohne alle Zuschläge ein, um dann aus dem Schmelzresultat Schlüsse auf die Natur des Erzes machen zu können.) Damit die Masse recht dicht liegt, stösst man die Tute beim Einfüllen öfters auf und drückt das Pulver zuletzt mit einem Achatpistill möglichst fest. Dabei sieht man darauf, dass an den noch freien Wänden des Kohlentiegels keine Beschickungstheilchen adhäriren, sonst muss man dieselben mit einer Federfahne herabkehren. Auf die Beschickung streut man eine dünne Lage Flussspath, damit demnächst keine Roheisentheilchen an dem Kohlenpulver hängen bleiben, füllt den noch übrigen Raum im Gestübbe mit Kohlenpulver oder breitet das abgelöste Gestübbe selbst darüber, drückt in dasselbe einen aus Holzkohle hergestellten, unterwärts mit einem eingeschnittenen Zeichen versehenen Deckel und lutirt auf dem Tiegelrand einen Thondeckel oder den Fuss einer Eisentute, bis auf eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Gase aus dem Innern, mit wenig feuerfestem Thon auf, nach dessen Austrocknen die Probe zum Schmelzen im Wind- oder Gebläseofen fertig ist.

Schmelzen im Windofen.

1) Das Schmelzen in gut ziehenden Windöfen[1]) (S. 56)

Drehung ein geöltes Bronce- oder Messingpistill (Taf. VII. Fig. 87) senkrecht ein und zieht es eben so heraus. Die mit Deckel versehenen Tiegel werden zum Trocknen in eine rothglühende Muffel oder an einen andern gleich heissen Ort gestellt und es muss vor dem Herausnehmen eine anfänglich am Rande sich etwa zeigende Flamme völlig verschwunden sein. Beim Anmachen des Holzkohlenpulvers mit Thonwasser (Clausthaler Bergakademie) genügt zum Trocknen die Temperatur eines Stubenofens. Die trocknen Tiegel müssen fest, dicht, glatt und frei von Sprüngen sein.

1) Der quadratische Windofen für 16 Proben im Laboratorium der Berliner Bergakademie, im Allgemeinen von der Einrichtung Fig. 37 Taf III, hat nachstehende Dimensionen: Weite unter dem Fuchs 32, Gichtweite 24, Höhe des schrägen Fuchses über dem Roste 40, Schachthöhe über dem Roste an der Vorderseite 60, Höhe des höchsten Punctes der schräg ansteigenden Schachtmündung 72, Höhe des Fuchses 11, Breite desselben 35, Länge desselben bis an die innere Hinterwand der Esse 47. Weite der Esse 24 Cm., Höhe 18,8 Met.

ist aus bereits angegebenen Gründen (S. 61) demjenigen in Gebläseöfen vorzuziehen.

Ausserdem gestatten erstere ein bequemeres Arbeiten, ruhigeres Schmelzen und nehmen mehr (bis 24–30) Tiegel auf, während Gebläseöfen wohl etwas weniger Brennmaterial und kürzere Schmelzzeit erfordern.

Man setzt die Tuten mit einem Fuss in gehörigen Zwischenräumen von einander und von den Ofenwänden direct auf den Rost; dagegen werden Tuten ohne Fuss zuvor auf Käsen mit Thon lutirt und zwar zuweilen mehrere zusammen auf einen grossen Käse. Sind die Tiegel nicht am Kohlendeckel gezeichnet, so muss man sie in einer gewissen Reihenfolge in den Ofen setzen und in dieser auch wieder herausnehmen. Tuten mit Fuss lassen unter diesem auch ein Zeichnen mit Kreide zu. Die Anzahl der einzusetzenden Tiegel richtet sich nach der Grösse der Oefen (S. 57) und der der Tuten. Je grösser letztere sind, desto langsamer wirkt die Hitze durch die dickere Gestübbewand.

Das Anfeuern der Windöfen kann entweder von unten oder von oben geschehen.

a) Beim Anfeuern von unten thut man vorsichtig zwischen die einzelnen Tuten glühende Kohlen, füllt dann den ganzen Ofenschacht mit nicht zu groben Holzkohlen oder Koks oder abwechselnden Lagen von beiden, lässt bei geschlossenem Essenschieber und offenem Schachtdeckel das Feuer sich allmälig während $1/2$—$3/4$ Stunde nach oben verbreiten, schliesst dann die Ofenmündung, öffnet den Zugschieber immer mehr und giebt nach dem Durchschlagen der Flamme eine etwa noch 1 stündige bis zur Weissgluth steigende Hitze

Percy füllt den unten mit glühenden Kohlen versehenen Ofen ganz voll todter Kohlen, schliesst denselben, öffnet ihn nach 10 Min., wenn das Feuer gut in Brand gekommen, auf 10 Min., um das Feuer zu dämpfen, bis Wasser und Kohlensäure aus dem Erz entlassen, und steigert dann die Temperatur während 30—40 Min. bis zur Weissgluth. — Klasek erhitzt im Windofen zu Przibram (S. 56) $1/4$ St. schwach, steigert $1/2$ Stunde die Temperatur und giebt zuletzt noch $1/4$ Stunde die stärkste Hitze, so dass die ganze Operation an 2 Stunden bei einem gutziehenden Ofen dauert.

Während des Schmelzens giebt man von Zeit zu Zeit Brennmaterial nach, nachdem man zuvor durch Räumen mit einem

Haken die glühenden Kohlen gedichtet hat; zuletzt lässt man das Brennmaterial so weit niedergehen, dass man die zuvor wohl mit einem Eisenräumer losgemachten Tuten mit einer Tiegelzange (Taf. VIII. Fig. 130) fassen und herausnehmen kann, worauf man sie etwas aufstösst und zum Erkalten hinstellt. Da bei diesem Verfahren wegen plötzlichen kalten Luftzutritts die Tiegel leichter reissen und beim Schütteln des Tiegels sich Eisenkörnchen zerstreuen können, so ist es zweckmässiger, wenn die Kohlen bis zum Tiegeldeckel niedergebrannt sind, die Ofenmündung und das etwa vorhandene seitliche Einsatzloch zu öffnen, die Esse zu schliessen, die Proben etwas erkalten zu lassen und sie einzeln oder mit dem Käse herauszunehmen. Lässt man sie im Ofen völlig erkalten, so haften die Tiegel bei aschenreicherem Brennmaterial, z. B. Koks, fest an und der Ofen lässt sich weniger gut von Ansätzen reinigen.

Das Anfeuern von oben mit den S. 59 angegebenen Vortheilen geschieht, z. B. in der Pariser Bergschule, in der Weise, dass man den Ofenschacht nach dem Einsetzen der Tuten mit todten Kohlen bis mitten an den Fuchs füllt, glühende Kohlen oben auf thut, das Register ganz schliesst, das Feuer allmälig nach unten gehen lässt und dabei die verbrannten Kohlen ersetzt. Etwa 1 Stunde nach dem Anlassen schliesst man den Ofen, öffnet das Register ein wenig, schürt alle 5—10 Min. gleiche Theile Holzkohlen und Koks nach, indem man nach dem Aufräumen der glühenden Kohlen erst eine Lage Koks und dann eine nahezu gleiche Schicht Holzkohlen einbringt. Nachdem der Fuchs gereinigt und der Ofen wieder bedeckt ist, öffnet man das Register von Viertel- zu Viertelstunde immer mehr, bis dasselbe $1\frac{1}{2}-1\frac{3}{4}$ Stunden nach dem Anlassen völlig geöffnet ist. Dann muss der Ofen noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in der stärksten Weissglühhitze bleiben, worauf man das Brennmaterial niedergehen lässt, die Tiegel herausnimmt und den noch heissen Ofen von Ansätzen reinigt.

In der Berliner Bergakademie schmilzt man in dem S. 336 erwähnten Ofen nach dem Durchschlagen der Flamme $\frac{1}{2}$ Stunde bei zweimaligem Nachgeben von Holzkohlen.

Schmelzen im Gebläseofen.

2) Bei Anwendung eines Gebläseofens[1]) (S. 61) setzt

1) Der Sefström'sche Gebläseofen in der Berliner Bergakademie hat 24 Cm. lichte Weite und 37 Cm. lichte Höhe, mit 9 Formen von 16 Mm. Weite, deren Centrum 14,5 Cm. über dem Boden; Weite des Windzuführungsrohres 33 Mm.

man die Tuten mit Fuss auf eine Lage Quarzsand derart, dass der Theil der Tute, in welchem die Schmelzung vor sich gehen soll, im Focus je einer Düse steht. Auch lutirt man wohl Tuten mit Fuss, namentlich aber solche ohne Fuss auf eine feuerfeste Thonplatte und stellt diese so auf den Boden des Ofens, dass vor jede Düse eine Probe zu stehen kommt. Nachdem zwischen die Tuten glühende Kohlen geworfen und der Ofenschacht mit todten Kohlen von nicht zu grossem, möglichst gleichem Volum gefüllt worden, beginnt man ganz schwach zu blasen und steigert unter öfterem Zusammenrütteln der glühenden und Nachgeben von todten Kohlen während 1/2—3/4 Stunde die Temperatur zur hellen Weissgluth, wo dann zuletzt eine etwa 10 Mm. dicke Eisenstange, wenn sie in die Formregion eingehalten wird, nach 30 Sec. völlige Schweisshitze zeigen muss. Man bläst dann nieder und nimmt die Proben mit der Tiegelzange einzeln oder gleich die ganze Thonplatte heraus, nachdem bei feststehendem Gebläseofen die vordern losen Einsatzsteine weggerissen worden.

Zu Fahlun[1]) in Schweden und auf ähnliche Weise zu Leoben erhitzte man in einem 8 düsigen SEFSTRÖM'schen Gebläseofen (S. 64) 4 Tiegel, jeden mit 3 Gramm Eisenstein, etwa 1 Stunde; später wandte man kleinere Eisentuten ohne Fuss (Taf. VI. Fig. 86), sowie auch einen kleineren Ofen (S. 64) für 6 Tuten an, wodurch die Kosten des Apparates und der Proben vermindert sind.[2]) Die Tiegel, welche 1 Gramm Eisenstein enthalten, werden auf eine Lage Quarzsand von Hanfkorngrösse so eingestellt, dass ihre mittlere Höhe sich im Focus der Düsen befindet, der Ofen mit gleichgrossen, durch einen Rätter gelassenen todten Kohlen von 1/2 Cbzoll. Grösse gefüllt, glühende oben auf gethan, dann mit 2 Mm. Quecksilberpressung so lange (etwa 1/2 Stunde) geblasen, bis sich das Feuer auf den Boden niedergezogen hat, dann während 15 Mm. die Pressung bis auf 10 Mm. gesteigert und diese bis zum Ende beibehalten. Die Temperatur ist zuletzt gut, wenn ein 6—7 Mm. dicker Eisenstab in dem Feuer in 20 Sec. weissglühend wird und beim Herausziehen Schweissfunken wirft. Die Blasezeit bei erhöhter Pressung dauert etwa 1/2 Stunde.

Behandlung erkalteten Proben.

Die erkalteten Proben werden auf einer Eisenplatte möglichst nur von ihrem Deckel befreit, der Kohlendeckel wegge-

1) TUNNER's Jahrb. 1842. S. 96.
2) TUNNER's Jahrb. 1853. S. 252.

nommen, der Inhalt des Tiegels auf Papier ausgestürzt und der mit der Schlacke zusammenhängende Roheisenregulus herausgenommen. Nachdem derselbe mit der Schlacke zusammen gewogen, giebt man in einem bedeckten Mörser einige Schläge auf die Schmelze, wobei der Roheisenkönig sich von der Schlacke trennt, betrachtet letztere auf dem Bruche, pulvert sie dann, breitet das Pulver auf Glanzpapier aus und zieht, mit einem Magnet darin hin und her fahrend, die noch eingemengten Eisentheilchen aus, indem man die etwa am Magneten adhärirende Schlacke abbläst. Unter Wasser folgen die Eisenpartikel dem Magnete noch leichter. König und Eisenkörnchen werden dann zusammen ausgewogen (bei grösserer Probeneinwage, z. B. 1 oder mehreren Probirctr. bis auf 1, bei geringerer bis auf $^1/_2$—$^1/_4$ Pfd.), und das gefundene Gewicht von dem Gesammtgewicht von Schlacke und Roheisen abgezogen, giebt das Gewicht der ersteren. Kennt man das Gewicht der fixen Zuschläge, so lässt sich jetzt auch ungefähr das Gewicht der fixen erdigen Bestandtheile im Erze finden.

Das Roheisenkorn, welches bis 6 % fremde Bestandtheile (Kohlenstoff, Silicium, Schwefel, Phosphor, Arsen etc.) enthalten kann, wird im Eisenmörser zerstossen oder mittelst einer Pincette auf einem Ambos gehalten und erst schwach, dann stark so lange mit dem Hammer darauf geschlagen, bis Bruch erfolgt. Farbe auf dem Bruch und Zerbrechlichkeitsgrad des Königs, sowie die Beschaffenheit der Schlacke sind, wie später näher angegeben werden soll, die Hauptkennzeichen zur Beurtheilung der Richtigkeit der Beschickung und der Qualität des Roheisens.

War nach diesen Kennzeichen die Beschickung gut getroffen. so kann durch anderweitige Schmelzproben noch zu untersuchen übrig bleiben, wie weit man mit den Zuschlägen, z. B. von Kalk, herabgehen kann, um noch immer eine im Grossen zulässige Schlacke zu erhalten. Bei einer unrichtigen, z. B. zu sauren oder zu basischen Beschickung muss man nach Massgabe der unten näher zu beschreibenden Kennzeichen die Proben mit passenderen Zuschlägen wiederholen, bis ein erwünschtes Schmelzresultat erfolgt.

Letztere Untersuchungen fallen, wie bereits (S. 332) bemerkt, weg, wenn es darauf ankommt, nur den Roheisengehalt und nicht auch das Schmelzverhalten der erdigen Beimengungen zu ermitteln Man kann dann Zuschläge anwenden, welche eine

ganz dünnflüssige Schlacke geben, in denen weniger leicht Eisenkörnchen hängen bleiben (z. B. Soda, Aetzkali, Flussspath und Kochsalz etc.).

Theorie der Eisenprobe. Reduction.

Beim allmäligen Erhitzen der Beschickung in dem Kohlengestübbe der Eisentute nimmt letzteres an den Berührungsstellen mit dem oxydirten Eisen des Erzes Sauerstoff auf, es entsteht Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welche erstere in Contact mit der glühenden Kohle der Wände ebenfalls in Kohlenoxydgas übergeht. Dieses durchdringt die noch poröse Beschickungsmasse und reducirt auch das im Innern derselben vorhandene Eisenoxyd. Damit die Reduction möglichst vollständig stattfinden kann, bedarfs einer gewissen Zeit. Steigert man nun zu Anfang die Temperatur zu rasch, so kann eine Frittung oder Schmelzung der erdigen Bestandtheile eintreten, bevor alles Eisen reducirt ist, und die Folge davon kann eine Verschlackung desselben sein, namentlich bei saurer Beschickung oder einem Gehalt derselben an Borax oder Glas. Wie bereits bemerkt, steigt die Temperatur bei Eisenproben im Gebläseofen rascher, als im Windofen. Nach GAY-LUSSAC lässt sich Eisenoxyd durch reines Kohlenoxydgas schon bei 400° C. reduciren, TUNNER fand jedoch, dass in einem Gemenge von Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Stickstoff etc. eine vollständige Reduction im Eisenhohofen erst bei 650—700, ja selbst bei 900° C. stattfindet. Kohlensäure enthaltende Eisensteine, sowie kohlensaurer Kalk geben ihre Kohlensäure erst bei Temperaturen über 580° C. völlig ab, so dass dieselbe, durch den Kohlenstoff des Gestübbes zu Kohlenoxydgas reducirt, in dieser Periode auch wirksam wird.

Kohlung und Schmelzung.

Während nun im Eisenhohofen die Kohlung des reducirten Eisens bei dem langsamen Niedergang der Gichten hauptsächlich durch gas- und dampfförmige Substanzen (Cyanverbindungen, Kohlenoxydgas etc.) stattfindet, so dürfte in der Eisentute die Kohlung des reducirten Eisens bei der weit rascher steigenden Temperatur hauptsächlich erst nach der Schmelzung durch directe Berührung mit dem festen glühenden Kohlenstoff vollendet werden, ohne dass jedoch die bekannte kohlende Wirkung von Kohlenoxydgas und Cyanverbindungen ausgeschlossen ist. Bei einer kalkreichen, einer hohen Temperatur ausgesetzten Eisensteinsprobe riecht die Schlacke an der feuchten Luft stets nach Blausäure, aus dem Kohlenstoff des Gestübbes und dem Stickstoff der nicht völlig aus dem Tiegel auszuschliessenden Luft bei Gegenwart von starken Basen (Alkali, Kalk) erzeugt.

Tritt bei einer zu leichtflüssigen Beschickung Schmelzung vor der Reduction des Eisenoxydes ein und verschlackt sich Eisenoxydul, so wird auch die Kohlung beeinträchtigt, indem das verschlackte Eisenoxydul an bereits entstandenes Kohleneisen Sauerstoff abgiebt. Auch eine zu strengflüssige Beschickung kann der Kohlung hinderlich sein, indem an den Wänden haften bleibende Schlacke den Contact des oxydirten oder bereits reducirten Eisens mit den Kohlentiegelwänden aufhebt. Die Kohlung des Eisens beginnt bei etwa 1000°, in der Schmelzhitze des Kupfers (1170° C.) entsteht Stahl und bei etwa 1400° C. ist die Bildung des Roheisens vollendet, welches bei 16—1700° C. oder je nach seiner Qualität auch schon früher schmilzt.

Auf die Qualität des erfolgenden Roheisens sind die angewandte Temperatur und ihre Dauer, sowie die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen im Erz hauptsächlich von Einfluss. Weisses Roheisen, hart und spröde, entsteht im Allgemeinen bei einer durch Alkalien oder Manganoxydul leichtflüssig gemachten Beschickung und nicht zu hoher und zu anhaltender Schmelztemperatur; die Bildung des weissen Eisens begünstigt auch bei höherer Temperatur ein Gehalt der Beschickung an Schwefel, Phosphor und Arsen, ferner verschlacktes Eisenoxydul, welches entkohlend wirkt, und auch ein Mangangehalt des Roheisens. Letzterer pflegt mit dem Kalkgehalt und der Schmelztemperatur zu steigen und bei Anwendung roher manganhaltiger Erze grösser zu sein, als bei Anwendung gerösteter oder verwitterter. Silicium kommt gewöhnlich in weissem Roheisen in geringeren Mengen vor, als im grauen, weil die Kieselsäure zur Reduction höhere Temperatur erfordert. Graues Roheisen entsteht bei einer zum Schmelzen hohe Temperatur verlangenden strengflüssigen, z. B. kalk- oder magnesiareichen Beschickung, oder auch bei leichtflüssiger Beschickung, wenn dieselbe anhaltend einer zu hohen Temperatur ausgesetzt worden, und zwar ist in beiden Fällen die Graphitausscheidung im und auf dem König um so bedeutender und dieser um so schwärzer und zerbrechlicher, je höher und anhaltender die Hitze. Den Uebergang vom grauen zum weissen Roheisen macht das halbirte ohne oberflächliche Graphitausscheidung. Graues Roheisen enthält um so mehr dasselbe weniger fest machendes Silicium, je kieselerdereicher die Beschickung und je höher die Schmelztemperatur; der Silicium-

gehalt vermindert sich mit steigendem Kalkzuschlag bei hoher Schmelztemperatur, desgleichen wird durch beide ein Schwefelgehalt im grauen Roheisen herabgedrückt. Auf den Phosphorgehalt desselben wirkt der Kalkgehalt der Beschickung weniger, scheint jedoch mit steigendem, grössere Strengflüssigkeit herbeiführenden Kalkgehalt zuzunehmen, indem sich dann bei der erforderlichen höheren Temperatur die schwer reducirbare Phosphorsäure in grösserer Menge reducirt. Zink und Blei im Erz verflüchtigen sich, ersteres bei etwa 1040° C.

Beurtheilung des Schmelzresultates.

Zur Beurtheilung des Schmelzresultates dienen der allgemeine Habitus der geschmolzenen Masse, das Ansehen der Schlacke und des Königs äusserlich und auf dem Bruche, sowie dessen Hämmerbarkeit.

Allgemeiner Habitus der Schmelze.

1) Allgemeiner Habitus der Schmelze.

a) Die Beschickung war in gutem Fluss, wenn sich unten an der keine Eisenkügelchen einschliessenden Schlacke ein runder (nicht eckiger) stahlgrauer Roheisenkönig befindet. Trotzdem können Schlacken- und Roheisenbeschaffenheit nicht erwünscht sein. Die Probe ist nur als völlig gerathen anzusehen, wenn der äusserlich entweder graphitfreie oder wenig graphitische König auf dem Bruche halbirt oder lichtgrau, feinkörnig und nicht leicht zerbrechlich ist, während die Schlacke glasig, emailartig oder steinig erscheint, ohne bei ersteren beiden Aggregatzuständen grün gefärbt zu sein. Nicht runde, weisse Könige bei grüner, glasiger Schlacke sind zu verwerfen, während stark graphitische Könige mit grobkörnigem Gefüge und von geringer Festigkeit bei steiniger oder erdiger Schlacke wohl noch passiren, obgleich sie den Eisengehalt etwas zu hoch erscheinen lassen.

b) Es zeugt von zu viel Kieselsäure oder der Anwesenheit von Eisensilicaten eine aufgeblähte grüne Schlacke mit eingemengten Schalen oder platten Körnern eines minder gekohlten hellen, geschmeidigen Eisens, dadurch entstanden, dass Verschlackung des Eisenoxyduls früher eintrat, als dessen Reduction stattgefunden hatte, in Folge dessen das Eisensilicat auf bereits gekohltes Eisen entkohlend wirkte und die dabei gebildeten Gase die grünfleckige Schlacke zum Aufblähen brachten. In solchem Falle bedarfs erhöhter Kalkzuschläge.

c) Eine zu niedrige Schmelztemperatur oder zu strengflüssige, z. B. an Kalkerde und Magnesia zu reiche und an Thonerde zu arme Beschickung wird angezeigt durch

eine unvollständig geschmolzene oder gar nicht geschmolzene pulverige Schlacke mit eingemengten kleineren oder grösseren, äusserlich glatten und in Folge unvollständiger Kohlung etwas hämmerbaren, von der Schlacke schwierig zu trennenden Roheisenkörnern, welche sich nicht zu einem Könige vereinigen konnten. Zuschläge von quarzigem Thon oder quarzreichem Thonschiefer werden die überschüssige Kalkerde neutralisiren und sollte die Strengflüssigkeit von Magnesia herrühren, so muss neben Kieselsäure Kalk zugeschlagen werden, um den Magnesiagehalt herabzudrücken (S. 330).

Schlackenbeschaffenheit.

2) Schlackenbeschaffenheit hinsichtlich des Aggregatzustandes und der Farbe.

a) Gute Schlacken sind farblos, an den Kanten durchscheinend, glasig, halbglasig, porzellan- oder emailartig bei weisser, hellgrauer oder bläulichgrauer Farbe. Auf das glasige oder emailartige Ansehen ist von Einfluss der Kieselsäuregehalt der Beschickung und die Schnelligkeit des Erkaltens; je rascher dieses geschieht, um so glasiger bleibt die Schlacke. Der zugehörige runde König ist grau oder halbirt, ohne Graphitausscheidung auf der Oberfläche, zähe und trennt sich von der Schlacke vollkommen und leicht. Amethystfarbige glasige oder email- bis steinartige gelblichgrüne oder braune Schlacken deuten auf Manganoxydul; Thonerde, in richtiger oder grösserer Menge vorhanden, erzeugt dunklere graue Farben, welche mit dem Abnehmen der ersteren und dem Zunehmen von Kalk lichter werden; desgleichen färbt Kohlenstoff grau, Magnesia in grösserer Menge bräunlich. Schwefel und Titan in grösserer Menge erzeugen schwarze und letzteres auch kolophoniumartige, äusserlich eigenthümlich gerunzelte Schlacken, die zuweilen, so wie der König, mit kupferrothem Cyanstickstofftitan überzogen sind. Schwefelcalcium giebt geaderte oder gefleckte, beim Anhauchen nach Schwefelwasserstoff riechende Schlacken. Blaue Färbungen können von Titan, Phosphor, einer Ultramarinbildung oder von optischen Verhältnissen erzeugt werden.

b) Zu kieselerdereiche Schlacken sind mehr oder weniger durchsichtig, glasig, leichtzerbrechlich, scharfkantig, grüngefärbt und schwieriger von dem weissen geschmeidigen, zuweilen eckigen (kohlenstoffarmen) Eisenkorn zu trennen (S. 343).

c) Ein Ueberschuss an Basen, namentlich an Kalk- und Talkerde, ertheilt der Schlacke ein porzellanartiges, steiniges bis erdiges Ansehen, rauhen, zuweilen krystallinischen

Bruch bei heller, grauer, gelbgrüner oder brauner, in den beiden letzteren Nüancen von Mangan herrührender Farbe. Der gleichzeitig entstehende mehr oder weniger graphitische König ist leichter zerbrechlich Bei sehr hohem Kalkgehalt zerfällt die Schlacke unter Entwicklung eines Geruches von Blausäure zu Pulver, es kann sich aber noch das Roheisen zu einem sehr graphitischen Könige vereinigt haben. Die in solchen Fällen erforderlichen Zuschläge sind die oben (S. 333) angeführten.

Qualität des Roheisens.

3) Beschaffenheit des Roheisenkönigs.

a) Gutgerathene Könige haben äusserlich, ohne merkliche Graphitausscheidung, ein stahlgraues Ansehen bei guter Form, zerbrechen unter dem Hammer schwieriger, sind auf dem Bruche feinkörnig und grau oder halbirt; bei Titan ist der stark graue König äusserlich glatt, zerbrechlich, mit krystallinischem Bruche und hängt fest an der oben (S. 344) näher charakterisirten Schlacke.

b) Ein äusserlich und innerlich graphitischer, grobkörniger schwarzgrauer, leicht zerbrechlicher König deutet auf zu hohe oder zu anhaltende Temperatur, mag diese zum Schmelzen einer zu strengflüssigen Beschickung erforderlich gewesen oder unnöthiger Weise bei einer leichtflüssigeren Beschickung gegeben sein. Danach fallen auch die Schlacken verschieden aus (S. 344). In ersterem Falle sind sie steinig oder erdig im Bruche.

c) Zu kohlenstoffarmes Eisen, hauptsächlich durch Einwirkung von verschlacktem Eisenoxydul auf bereits gekohltes Eisen gebildet (S. 343), erscheint als gestrickter, eckiger, glänzender und sehr geschmeidiger, zuweilen angelaufener König, an welchem eine grüne Schlacke fest haftet oder den König ganz umgiebt.

d) Weisses Roheisen kann entstehen bei einer durch Manganoxydul oder Alkalien leichtflüssig gemachten Beschickung, wo dasselbe, in Folge des Mangangehaltes, bei guter Schlacke im Bruche wohl blättrig, krystallinisch oder dicht ist; bei grüner eisenoxydulhaltiger Schlacke als kohlenstoffarmes Eisen; bei Anwesenheit von Schwefel, Phosphor, Arsen, Mangan, Chrom etc. Bei Schwefel ist das Korn auf dem Bruche weiss oder lichtgrau und wohl von netzförmiger Structur; bei Phosphor weiss, hart und unter dem Hammer leicht zerbrechlich; bei Mangan äusserlich glatt, hart, leicht zerbrechlich, krystallinisch und dicht im Bruche; von Chrom glatt, gut geschmolzen von zinnweisser

Farbe, krystallinischem Bruche bis zu einer halbgeflossenen weissen oder lichtgrünen schwammigen Masse, je nach dem Chromgehalt; die stark gefärbte kolophoniumbraune Schlacke ist zuweilen mit einer dünnen metallischen Schicht überzogen.

Bestimmung fremder Bestandtheile.

Die fremden Bestandtheile im Roheisen müssen auf gewichtsanalytischem Wege (nach Anleitung der Werke von ROSE, FRESENIUS, WÖHLER, RIVOT etc.) ermittelt werden. EGGERTZ hat einfache Methoden zur Bestimmung eines Schwefel-[1]), Phosphor-[2]), Kohlenstoff-[3]) und Siliciumgehaltes[4]) im Eisen angegeben, welche sich auf jeder Hütte in kurzer Zeit auch von Personen ausführen lassen, welche keine geübte Analytiker zu sein brauchen. Solche praktische Methoden geben aber nur dann zuverlässige Resultate, wenn man sich mit Hinsicht auf scheinbare Kleinigkeiten, z. B. Quantität und Stärke der Reagentien, an die Vorschriften hält, welche ein langes und mühseliges empirisches Probiren als die zweckmässigsten erscheinen lässt. In dieser Beziehung sind die EGGERTZ'schen Methoden besonders empfehlungswerth, z. B. auch die S. 216 angegebene colorimetrische Kupferprobe.

Zusammenstellung des Schmelzresultates.

Um neben dem Roheisengehalt Kenntniss von der Menge der im Erze enthaltenen erdigen Bestandtheile, dem Sauerstoffgehalt des Eisens etc. zu erhalten, lässt sich das Schmelzresultat nach BERTHIER und RIVOT wie folgt zusammenstellen:

Nennt man P das Gewicht von Schlacke und Roheisenkönig zusammen, F dasjenige des letzteren, $P - F$ das Gewicht der Schlacke, M die fixen Bestandtheile im Erz und N diejenigen in den Zuschlägen, so sind dem Versuche unterworfen $M + N$ und man hat davon erhalten P. Die Differenz von $P - (M + N)$ giebt nahezu den Sauerstoffgehalt an, den das Erz verloren hat. Mittelst desselben kann man den Eisenoxydgehalt des Erzes und daraus seinen reinen Eisengehalt berechnen, welcher sich durch die erhaltene Roheisenmenge controliren lässt, indem man — bei Abwesenheit von Schwefelungen, schwefel-, phosphor- und arsensaurem Salz und Manganoxyd im Erz — im Roheisenkönig 5 % fremde Bestandtheile annimmt. Sind solche Substanzen im Erz vorhanden, so lässt sich eine derartige Rechnung überall nicht ausführen.

Ergab sich nach der BERTHIER'schen Probe (§. 148) die Menge der erdigen Bestandtheile (Quarz, Thon, Kalk, Magnesia) zu A, so repräsentirt die Differenz zwischen dem Gewicht der

1) TUNNER, Eisenhüttenwesen in Schweden. 1858. S. 31. B. u. h. Ztg. 1862 S. 95.

2) B. u. h. Ztg. 1860. S. 412; 1861. S. 372.

3) B. u. h. Ztg. 1863. S. 373; 1864. S. 377.

4) B. u. h. Ztg. 1865. S. 377.

Schlacke und der Summe der Gewichte der zugefügten verschlackbaren Bestandtheile

$$P - F - (A + N)$$

das Gewicht der im Erze enthaltenen verschlackbaren Bestandtheile, welche in die Schlacke übergegangen und bei der BERTHIER'schen Probe nicht bestimmbar sind (als Thonerde, Manganoxyd, Alkalien etc.).

§. 147. Englische Eisenprobe.[1]) Man wendet unausgefütterte cornische Thon- (S. 84) oder besser Graphittiegel an, thut in dieselben 100—1000 Grain (7—70 Gramm) Erz im Gemenge mit 20—25 % Kohlenpulver, Koksklein oder Anthracitpulver und den PERCY'schen Flussmitteln (S. 333), lutirt die bedeckten Tiegel und versetzt sie während 1 Stunde im Windofen bei Koks oder Anthracit allmälig in Weissglühhitze. Es muss ein gutgeschmolzener König und eine glasige, durchscheinende, schwach grüne oder graue Schlacke erfolgen, aus welcher einzelne Körner mit dem Magnet ausgezogen werden. Von 500 Grain Rotheisenstein erfolgten z. B. mit 200 Gr. Glas, 300 Gr. Kalk und 120 Gr. Anthracitpulver 345 Gr. = 69 % Roheisen und mit 250 Gr. Schieferthon, 300 Gr. Kalk und 120 Gr. Anthracitpulver $69^1/_2$ % Roheisen.

Verfahren.

§. 148. Berthier's Verfahren zur Ermittlung der schlackengebenden Bestandtheile auf trocknem und nassem Wege.

Diese Probe[2]) bezweckt, mittelst einfacher analytisch-chemischer Operationen die erdigen Bestandtheile in einem Erze der Qualität und Quantität nach kennen zu lehren, um danach eine richtige Beschickung für die Eisenprobe auf trocknem Wege zusammensetzen zu können (S. 331).

Zweck der Probe.

Die Probe erstreckt sich eigentlich nur auf die Bestimmung des Glüheverlustes, des Kalkerde- und des Thon- und Quarzgehaltes, lässt aber auch mit passender Modification diejenige eines Magnesia- und Thonerdegehaltes zu. Der Untersuchung entziehen sich Mangan, Alkalien u. a. (Der Mangangehalt kann durch eine volumetrische Probe (§. 110, 2, b, γ und §. 151, 2) bestimmt werden.) Ermittelt man noch den Eisengehalt des Erzes auf nassem oder trocknem Wege, so er-

1) PERCY-WEDDING's Metallurgie. Bd. II. S. 460.

2) BERTHIER, Handb. d. met. analyt. Chemie, deutsch von KERSTEN. 1836. II, 273.

hält man ein für die Praxis meist hinreichendes Bild von der Erzzusammensetzung.

Manipulationen. Calciniren.

Das Verfahren umfasst nachstehende Operationen:

1) Calciniren zur Bestimmung der fixen Bestandtheile. 1 Probircentner (5 Grmm.) des bei 100° C. getrockneten feingeriebenen Erzes wird auf einem Röstscherben einer etwa $^1/_4$stündigen starken Rothglühhitze zur Austreibung flüchtiger Stoffe (Wasser, Kohlensäure, Bitumen) ausgesetzt. Eisenoxydul und Manganoxydul enthaltende Erze bedürfen zur Ueberführung in Oxyde einer längern Oxydation. Dieselben werden zweckmässig 25—30 Min. geglüht, dann der Scherben aus der Muffel genommen, nach dem Erkalten etwas Salpetersäure auf die Masse getröpfelt und allmälig wieder bis zur Rothgluth erhitzt. Das Glühen muss so lange fortgesetzt werden, bis zwei Wägungen übereinstimmende Resultate geben. Sollte die geglühte Masse, was nach Anwendung von Salpetersäure leicht geschieht, am Scherben festhaften, so muss der Versuch in einem tarirten Platintiegel vorgenommen werden.

Schwefel- oder Arsenmetalle enthaltende Eisenerze glüht man anfangs für sich, dann 1—2mal mit 10—15 % Kohlenstaub, indem man nöthigenfalls zuletzt etwas Salpetersäure hinzufügt.

Kalk- u. Talkerdegehalt

2) Bestimmung der Kalk- und Talkerde. Um sich von der Anwesenheit dieser kohlensauren Erden zunächst zu überzeugen, rührt man, ohne genau zu wägen, 2—3 Ctr. Erz in einem Glase mit Wasser zusammen, so dass ersteres frei von Luftblasen wird, lässt sich das Erz setzen und giesst nach und nach concentrirte Salzsäure hinzu, wo dann eine nicht wahrnehmbare Gasentwicklung oder die Heftigkeit des Aufbrausens und die Grösse der Blasen anzeigt, ob überall Kohlensäure vorhanden und eventuell, ob sie an Kalk, Dolomit oder Eisenoxydul gebunden ist.

Bei Anwesenheit von kohlensaurer Kalk- und Talkerde wird 1 Probircentner feingeriebenes und bei 100° C. getrocknetes Erz in einem Kolben längere Zeit (4—6 Stunden) mit concentrirter Essigsäure oder stark verdünnter Salpetersäure in der Kälte oder nur in ganz geringer Wärme behandelt und öfters umgeschüttelt. Dabei lösen sich die Kalk- und Talkerdesalze auf und das Eisen bleibt unangegriffen, wenn man nicht zu concentrirte Salpetersäure oder höhere Temperatur beim Lösen anwendet, wo dann die Lösung gefärbt erscheint. Man filtrirt auf ein gewogenes Filter, süsst gut aus, trocknet Filter nebst Inhalt, wiegt, zieht

das Gewicht des Filters vom Gesammtgewicht ab und findet aus der Differenz den Gehalt an kohlensaurer Kalk- und Talkerde. 100 $\dot{C}a\,\ddot{C}$ enthalten 55,3 $\dot{C}a$.

Ein gewogenes Filter verschafft man sich auf die Weise, dass man dasselbe zwischen 2 Uhrgläsern mit Klammer (Taf. VII. Fig. 150) etwas geöffnet im Wasser- oder Luftbade (Taf. IV. Fig. 56, 59) etwa 2 Stunden erhitzt, die geschlossenen Uhrgläser nebst Inhalt in einem Exsiccator (S. 17) erkalten lässt, die fest geschlossenen Gläser nebst Filter dazwischen wiegt, das Filter herausnimmt, die Gläser abermals wiegt und so das Gewicht desselben aus der Differenz findet.

Soll die Talkerde bestimmt werden, so übersättigt man das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt die gefällte kohlensaure Kalkerde ab, fügt zum Filtrat phosphorsaures Natron, lässt etwa 12 Stunden in der Wärme stehen, filtrirt die gefällte phosphorsaure Ammoniaktalkerde ab, trocknet, glüht, wiegt und berechnet aus der gebildeten $\dot{M}g^2\dddot{\bar{P}}$ mit 36,64 % $\dot{M}g$ den Talkerdegehalt.

Man kann auch gleich das calcinirte Erz in vorhinniger Weise mit Essigsäure oder Salpetersäure behandeln, auf ein ungewogenes Filter filtriren und den ausgewaschenen getrockneten Rückstand nebst Filter erst auf einem bedeckten, dann auf dem offnen Röstscherben glühen, wo dann die Gewichtsdifferenz gleich den Gehalt an Kalk- und Talkerde angiebt.

Berechnet man, wie viel Kohlensäure derselbe binden kann und zieht deren Menge vom Glühverlust ab, so ergiebt sich der Wassergehalt, wenn das Erz durch höhere Oxydation sich nicht verändert hat und kein Bitumen enthält.

Quarz- und Thongehalt.

3) Ermittlung des Thon- und Quarzgehaltes. 1 Ctr. getrocknetes, feingepulvertes Erz wird in concentrirter Salzsäure oder in Königswasser gekocht, zur Trockne gedampft, einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt, in heissem Wasser aufgenommen, filtrirt, der Rückstand ausgewaschen, mit dem Filter getrocknet, zuerst in einem bedeckten, dann in einem offenen Röstscherben geglüht und die geglühte Masse gewogen. Dieselbe kann, was man mittelst einer Loupe und durch Reiben mit den Fingern gewahrt, entweder nur in Quarz oder Thon oder in einem Gemenge aus beiden bestehen.

Soll der Thonerdegehalt ermittelt werden, so schliesst man den Rückstand durch Glühen mit Alkali (S. 27) in einem Platintiegel auf, erweicht die Schmelze in salzsäurehaltigem

Wasser, dampft in einer Porzellanschale oder im Kolben mit Salzsäure zur Trockne, befeuchtet die trockne Masse mit einigen Tropfen Salzsäure, digerirt mit Wasser, filtrirt, wäscht die Kieselsäure gut aus, trocknet, glüht und wiegt, wo sich dann aus der Differenz der Thonerdegehalt ergiebt.

Dieses Verfahren liefert keine genauen Resultate, indem beim Behandeln des Erzes mit Säuren Thonerde theilweise in Lösung geht, weniger derjenige Theil, welcher als Silicat vorhanden, als derjenige (die sogenannte freie Thonerde), welcher das isomorphe Eisenoxyd vertritt. Letzteren Antheil Thonerde erfährt man ungefähr, wenn man $^1/_2$ Grmm. Erz mit dem 8fachen Soda durch etwa 20 Min. langes Glühen aufschliesst, das gebildete Natronaluminat mit Wasser auszieht und aus der Lösung die Thonerde durch Ammoniak fällt. Der Gesammtgehalt an Thonerde in einem Erze muss auf gewöhnlichem analytischen Wege bestimmt werden.

Ein Schwerspathgehalt alterirt das obige Proberesultat und muss auf analytischem Wege ermittelt werden. Derselbe könnte in dem Rückstand vom Lösen in Königswasser mit Quarz verwechselt werden, wird jedoch meist schon in den Erzstücken als solcher erkannt worden sein.

2. Kapitel.

Nasse Eisenproben.

Verschiedene Proben.

§. 149. Allgemeines. Es giebt für den dokimastischen Gebrauch hinreichend einfache und genaue Proben auf gewichts- und massanalytischem Wege, und zwar empfehlen sich auf ersterem die FUCHS'sche Eisenprobe, auf letzterem von den vielen vorgeschlagenen Methoden diejenigen von MARGUERITTE, MOHR und WINKLER. Colorimetrische Proben[1]) zur Bestimmung geringer Eisengehalte haben sich nicht recht anwendbar bewiesen.

Auflösen der Erze.

Als geeignetstes Auflösungsmittel für die bei 100—120° getrockneten Eisenerze dient Salzsäure von verschiedenem Grade der Concentration, nur seltener, wenn dieselbe schädlich influirt, Schwefelsäure (z. B. bei volumetrischen Proben mit Chamäleon).

---

1) B. u. h. Ztg. 1852. S. 584; 1854. S. 280. ERDM., J. f. prakt Chem. Bd. 56. S. 255. Bwgfd. Bd. 19. S. 7.

Man wendet nur Digestionswärme, keine Kochhitze an. Manche Eisensteine schliessen sich in gewöhnlicher Salzsäure ohne Schwierigkeit auf (die meisten Braun-, Spath- und Thoneisensteine, Kohleneisensteine in geglühtem Zustande), manche erfordern rauchende Salzsäure und höchst feines Pulver (Eisenglanz, Rotheisenstein, manche Magneteisensteine). Werden sie durch diese Mittel nicht vollständig zersetzt, so schliesst man sie zweckmässig durch anfangs schwächeres, dann stärkeres Erhitzen mit dem 4—6fachen saurem schwefelsauren Natron in einem Platintiegel auf und löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure.

Oxydationszustand des Eisens. Soll beim Auflösen Eisenchlorür oder Oxydulsalz erhalten werden und ist somit der Luftzutritt zu vermeiden, so schüttet man erst die Säure in den Kolben, erwärmt, fügt etwas doppelt kohlensaures Natron, dann das Erz hinzu und schliesst den Kolben entweder durch einen Kautschukstöpsel mit Kautschukventil (S. 96) oder mittelst Stöpsels und einer in Wasser tauchender zweischenkliger Röhre (S. 117, Taf. VII. Fig. 146). Zuweilen genügt auch eine nicht zu weite etwa 10 Cm. lange Glasröhre im Korke mit theilweise seitlich aufgeschlitzter Kautschukröhre.

Manche Proben verlangen zur Hervorbringung geeigneter Reactionen die Anwesenheit des Eisens als Oxydsalz (FUCHS', MOHR's und WINKLER's Probe) und muss dann vorhandenes Oxydulsalz durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali höher oxydirt werden; andere bedingen ein Eisenoxydulsalz (MARGUERITTE's Probe), in welchem Falle vorhandenes Oxyd durch Reductionsmittel (Zink, schwefligsaures Natron etc.) in Oxydul überzuführen ist.

Unlöslicher Rückstand. In Säuren unlösliche Bestandtheile (Kieselsäure, Thon, Schwerspath etc.) braucht man nicht abzufiltriren, dagegen können anwesende organische Substanzen (z. B. bei Kohleneisensteinen) störend wirken, indem sie mechanisch suspendirt bleiben und bei volumetrischen Proben die Beobachtung von Färbungen erschweren oder die Normallösung (z. B. Chamäleon) zersetzen. Man muss alsdann entweder filtriren oder das Probirgut vor dem Lösen glühen.

FUCHS'sche Eisenprobe. **§. 150. Gewichtsanalytische Eisenprobe von Fuchs.**[1]) Man erhitzt 1—3 Gramm (etwa 1/2 Probirctr.) sehr fein geriebenen

1) ERDM., J. f. pr. Chem. XVII, 160; XVIII, 495. DINGL., Bd. 73. Hft. 1; Bd. 93. S. 307.

Eisenstein in einem langhalsigen Kolben von 450—500 C.C. Inhalt mit concentrirter Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung, wobei je nach der Oxydationsstufe des Eisens Chlorür, Chlorid oder beide entstehen können. Da die Probe das Vorhandensein von Eisenchlorid verlangt, so fügt man etwas chlorsaures Kali in Krystallen nach und nach vorsichtig hinzu, (so dass kein zu starkes Aufschäumen stattfindet und im Halse nichts davon hängen bleibt, sonst muss dasselbe mit Säure hinabgespült werden), kocht zur völligen Austreibung des freien Chlors etwa 5 Min., bis sich reiner Salzsäuregeruch zeigt und ein mit dem Glasstab herausgenommener Tropfen Lösung auf Porzellan mit Eisenkaliumcyanid keinen blauen Niederschlag mehr, sondern nur eine grünbraune Färbung giebt, zum Beweise, dass alles Eisen als Chlorid vorhanden. Man setzt dann noch etwas Säure zu, füllt den Kolben bis reichlich zur Hälfte mit destillirtem Wasser, bringt die Flüssigkeit zum Sieden, wirft dann rasch einen genau gewogenen zusammengebogenen Streifen reinen Kupferblechs (das 3—4fache von dem Gewichte des angewandten Erzes) in die Flüssigkeit, verschliesst den Kolben rasch mit einem Kautschukpfropfen, welcher entweder ein Kautschukventil hat (Taf. VI. Fig. 103) oder mit einer etwa 10 Cm. langen offenen Glasröhre versehen ist, und erhält die das Kupfer völlig bedeckende Flüssigkeit fortwährend im Kochen. Dabei verliert sich die braune Farbe des Eisenchlorides immer mehr und die Flüssigkeit wird zuletzt (nach 1—2 Stunden oder länger) ganz farblos oder erscheint nur noch unbedeutend grünlichgelb, wo dann alles Eisenchlorid durch das Kupfer unter Bildung von Kupferchlorür in Eisenchlorür, welche beide eine nahezu farblose Flüssigkeit geben, umgewandelt ist ($Fe^2 Cl^3 + 2 Cu = 2 Fe Cl + Cu^2 Cl$). Dabei verliert das Kupfer an Gewicht, indem das gebildete, in Wasser unlösliche Kupferchlorür sich in der Salzsäure auflöst.

Sobald die Lösung farblos geworden — bei Gegenwart anderer färbender Körper muss das Ende des Versuches an der Unveränderlichkeit der Farbe der länger gekochten Flüssigkeit erkannt werden —, so füllt man den Kolben rasch mit ausgekochtem warmen Wasser, kippt denselben, wie bei der schwedischen Kupferprobe (S. 200), in eine Porzellanschale um, zieht den Kolben vorsichtig weg, wirft das in die Schale gefallene Kupfer rasch in ein Gefäss mit Wasser, wäscht den Streifen mehrmals ab, entfernt durch schwaches Reiben den schwarzen

Ueberzug (welcher wahrscheinlich nur aus Unreinigkeiten des Kupfers, nach Andern aus feinzertheiltem metallischen Kupfer besteht), trocknet dasselbe zwischen Fliesspapier, wägt, bestimmt den Gewichtsverlust und berechnet daraus den Gehalt an Eisen in unten angegebener Weise.

Theorie.

Diese Probe beruht darauf, dass sich Kupfer bei Luftabschluss nicht in verdünnter Salzsäure löst, wohl aber durch Eisenchlorid als Chlorür in Salzsäure zur Lösung gebracht wird und zwar entsprechen nach obiger Formel 2 Aeq. aufgelöstes Kupfer 2 Aeq. Eisen oder 1 Aeq. Kupfer (31,68) 1 Aeq. Eisen (28), so dass, wenn *m* den Kupferverlust bezeichnet, der Eisengehalt nach der Proportion $31{,}68 : m = 28 : x$

$$x = \frac{m \cdot 28}{31{,}68}$$

erhalten wird. In concentrirter Salzsäure löst sich nach WELTZIEN das Kupfer in sehr fein vertheiltem Zustande, wenn auch langsam, unter Wasserstoffentwicklung auf.

Vorsichtsmassregeln.

Zum Gelingen der Probe ist erforderlich:

1) das vollständige Zersetzen des Erzes durch Säure, welches bei manchen dichten Roth- und Magneteisensteinen zuweilen schwierig geschieht. Nöthigenfalls muss das Probirgut durch Glühen mit Alkalien aufgeschlossen werden;

2) die völlige Abhaltung der Luft von der sehr oxydirbaren Lösung des Eisen- und Kupferchlorürs. Sobald dieselben sich höher oxydiren, werden von den gebildeten Chloriden entsprechende Mengen Kupfer aufgelöst und der Eisengehalt ergiebt sich zu hoch. Daher thut man das Kupfer erst in die kochende Flüssigkeit, erhält diese fortwährend im Kochen, lässt das Kupfer immer von der Flüssigkeit bedeckt sein, versieht den Kolben mit einem Kork, am besten mit Kautschukventil und wäscht das rasch aus dem Kolben gethane Kupfer möglichst schnell in Wasser ab. Sollte während des Versuchs so viel Flüssigkeit verkocht sein, dass die Gefahr eines Hervorstehens des Kupfers daraus vorhanden ist, so giesst man vorher zum Kochen erhitzte Salzsäure bei gelüftetem Stöpsel rasch in den Kolben und kocht weiter;

3) die Abwesenheit von Titansäure und Arsensäure, welche zur Auflösung von Kupfer beitragen, indem erstere vom Kupfer in der Siedhitze, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur, zu Titanoxydul reducirt wird, welches sich in Salzsäure auflöst. Man muss deshalb in solchem Falle statt Siedhitze eine niedrigere

Temperatur anwenden. — Arsensäure wird ebenfalls durch Kupfer reducirt, indem sich dasselbe mit schwärzlich grauen Schuppen von Arsenkupfer bedeckt. Durch Glühen des Erzes mit Sodakali (S. 27) und Auslaugen des gebildeten arsensauren Alkalis muss dann das Erz für die Auflösung in Salzsäure vorbereitet werden.

Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd.

Um in Eisenerzen etc., welche gleichzeitig Oxyd und Oxydul enthalten (Magneteisensteine, Eisenfrischschlacken etc.), deren relative Menge zu ermitteln, bestimmt man in vorhinniger Weise den ganzen Eisengehalt, löst unter Abschluss von Luft eine zweite Probe in Salzsäure auf, thut, ohne vorher durch chlorsaures Kali höher zu oxydiren, gleich das abgewogene Kupfer ein, kocht bei Luftabschluss bis zum Farbloswerden und bestimmt in obiger Weise den Kupferverlust, welcher dann der Eisenmenge entspricht, die als Oxyd vorhanden. Zieht man dieselbe vom ganzen Eisengehalt ab, so erhält man die als Oxydul vorhandene Eisenquantität. Aus beiden Eisenmengen lässt sich der Gehalt an Eisenoxyd und Oxydul berechnen.

Da Manganoxyd und Oxyduloxyd mit Salzsäure Chloride geben, welche ebenfalls das Kupfer, wie Eisenchlorid, angreifen, so wird dadurch das Proberesultat alterirt.

Werth der Probe.

Werden die oben angegebenen Vorsichtsmassregeln beachtet, so erhält man nach dieser Probe völlig zufriedenstellende Resultate, wie LÖWE[1]), KÖNIG[2]), LIST[3]) und WEEREN[4]) bestätigen, während KRAUT[5]), EBERMAYER[6]), A. VOGEL und REISCHAUER[7]) Ausstellungen an derselben gemacht haben.

Verschiedene Proben.

§. 151. Volumetrische Proben. Dieselben beruhen entweder auf der Bestimmung des Eisens als Oxydul (MARGUERITTE's Probe) oder als Oxyd (Proben von F. MOHR und WINKLER). Erstere sind weniger bequem als letztere, weil sie eine vorherige Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul verlangen (S. 351).

MARGUERITTE's Probe.

1) MARGUERITTE's Eisenprobe.[8]) Dieselbe beruht auf

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 61. S. 127; Bd. 72. S. 28. — B. u. h. Ztg. 1858. S. 70.
2) B. u. h. Ztg. 1858. S. 70.
3) B. u. h. Ztg. 1860. S. 474.
4) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 64. S. 61.
5) Pharmac. Centralbl. 1854. S. 864.
6) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 70. S. 143.
7) Jahrb. f. Pharm. XII, 345.
8) DINGL., Bd. 100. S. 381. B. u. h. Ztg. 1847. S. 140.

der Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd mittelst Chamäleons in schwach saurer schwefelsaurer Lösung nach der Formel:

$$10\,\dot{\mathrm{Fe}}\,\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{K}}\,\overset{\cdots}{\overline{\mathrm{Mn}}} + 8\,\dddot{\mathrm{S}}\,\dot{\mathrm{H}} = \dot{\mathrm{K}}\,\dddot{\mathrm{S}} + 2\,\dot{\mathrm{Mn}}\,\dddot{\mathrm{S}} + 5\,\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}}\,\dddot{\mathrm{S}}^3 + 8\,\dot{\mathrm{H}}.$$

Man kann die nach S. 142 dargestellte Chamäleonlösung direct anwenden, bereitet sich aber daraus besser Krystalle durch Abdampfen, Abkühlen, Krystallisirenlassen und Entfernung der Mutterlauge auf einer Gypsplatte. Eine aus solchen Krystallen hergestellte Lösung verändert sich weniger durch Zersetzung (S. 234).

Titer des Chamäleons.

Zur Bestimmung des Titers der Chamäleonlösung löst man 0,2 Grmm. Claviersaitendraht[1]) in einem langhalsigen Kolben mit Kautschukventil und Kohlensäureatmosphäre (S. 351) in verdünnter Schwefelsäure, giesst, wenn man die Operation nicht in dem Kolben beendigen will, die Lösung rasch in ein Becherglas, spült den Kolben mit luftfreiem destillirten Wasser nach, verdünnt bis zu etwa 200 C. C. und fügt zu der völlig erkalteten und nur wenig sauren Lösung, nachdem das Glas auf weisses Papier gesetzt worden, aus einer Stopfbürette (Taf. VI. Fig. 119), nicht aus einer Quetschhahnbürette (Taf. VII. Fig. 135), so lange Chamäleonlösung unter Umrühren oder Umschwenken der Eisenlösung hinzu, als sich dieselbe nicht mehr entfärbt, sondern der letzte Tropfen eine bleibende röthliche Färbung erzeugt, welche einige Minuten anhalten muss und erst bei längerem Stehen der Flüssigkeit völlig verschwinden darf. Während die rothe Farbe des Chamäleons anfangs beim Umrühren sofort verschwindet, so gehen die gebildeten rothen Wolken um so langsamer weg, je näher das Reactionsende heranrückt und dann muss man mit dem Zusatz um so vorsichtiger sein. Man liest hierauf die verbrauchten C.C. Chamäleonlösung ab und wiederholt wohl den Versuch zur Controle

1) Der Claviersaitendraht enthält 99,5—99,7 % reines Eisen, weshalb man für ganz genaue Analysen wohl galvanisch niedergeschlagenes Eisen oder constant zusammengesetzte, möglichst unveränderliche Eisensalze verwendet, z. B. Eisenvitriol mit 20,14 % Eisen (auf die S. 139 angegebene Weise mittelst Alkohols zubereitet) oder schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}^4\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}} + 6\,\dot{\mathrm{H}}$ mit 14,286 % Eisen, von welchem letzteren man zur Titerstellung 1,4 Grmm. in 200 C.C. Wasser löst, 20 C.C. verdünnte Schwefelsäure und dann die Chamäleonlösung hinzufügt. Da dieses Eisensalz gerade $^1/_7$ seines Gewichts Eisen enthält, so giebt die Menge desselben, durch 7mal der Anzahl der verbrauchten C.C. dividirt, die Menge Eisen an, welche von 1 C.C. Chamäleonlösung aus Oxydul in Oxyd verwandelt wird.

mit einer neuen Eisenmenge. Wird die angewandte Eisenmenge = 0,2 Grmm. durch die Anzahl der verbrauchten C.C. dividirt, so erfährt man die Menge Eisen, welche von 1 C.C. Chamäleonlösung aus Oxydul in Oxyd verwandelt wird. Hat man zur Lösung Salzsäure genommen und war sie nicht gehörig verdünnt oder zu warm, so entwickelt sich Chlor[1]), weshalb man statt Salzsäure besser Schwefelsäure anwendet; bei einem grossen Ueberschuss von Säure, namentlich Salzsäure, wird das Reactionsende undeutlich, indem die rothe Farbe zu schnell verschwindet und sich keine scharfe Grenze ziehen lässt, weshalb der Säureüberschuss vor Zusatz von Chamäleon abgestumpft werden muss.

Ist die Eisenlösung nicht sauer genug oder fügt man zu schnell Chamäleonlösung hinzu oder wird erstere nicht hinreichend bewegt, so entsteht ein sich nicht immer wieder lösender brauner Niederschlag von Eisenoxyd und Manganuperoxyd.

Man titrirt die Chamäleonlösung so, dass 10—15 C.C. 0,1 Grmm. Eisen entsprechen und corrigirt sie, wenn sie nicht diese angemessene Stärke hat. Wegen der Unreinheit des Claviersaitendrahtes kann man noch eine Correction vornehmen. Verbrauchte man z. B. beim Auflösen von 0,2 Grmm. Eisendraht 20 C.C. Chamäleonlösung, so ist der Titer, wenn der Draht nur 99,5 % Eisen enthält, 19,9 C. C.

Ausführung d. Hauptprobe.

Bei der **Hauptprobe** löst man 1 Grmm. feingepulvertes, getrocknetes Erz in Schwefelsäure oder in Salzsäure, welche dann aber durch Zusatz von Schwefelsäure oder Eindampfen damit unschädlich gemacht werden muss. Zur Ueberführung vorhandenen Eisenoxydes in Oxydul kocht man die Lösung unter den (S. 351) angeführten Vorsichtsmassregeln gegen Luftzutritt mit granulirtem Zink[2]), bis die Lösung blassgrün geworden, jede Spur von Gelb verschwunden ist und ein herausgenommenes Tröpfchen auf Rhodankaliumpapier (S. 145) keinen rothen Fleck hervorbringt. Man decantirt dann entweder die Lösung vom Zink rasch in ein Becherglas und wäscht ersteres

1) Fresenius' Ztschr. I. 329, 361. B. u. h. Ztg. 1863. S. 6.

2) Das **Zink** (S. 140) muss eisenfrei sein, sonst muss die anzuwendende Zinkmenge mit bekanntem Eisengehalt gewogen, ganz aufgelöst und der Eisengehalt in Anrechnung gebracht werden. Ein Bleigehalt schadet nicht. Passende schrotähnliche Zinkgranalien erhält man nach Percy beim Eingiessen des flüssigen Zinks aus einigen Fuss Höhe in heisses Wasser; bei kaltem Wasser erfolgen weniger gut anwendbare blumenartige Granalien.

mit kaltem luftfreien Wasser vollständig aus oder lässt sich einfacher im Kolben alles Zink lösen und giesst die Flüssigkeit gar nicht aus. Bliebe Zink ungelöst zurück, so würde dasselbe beim Titriren noch fortwährend reducirend wirken. Auch sind organische Stoffe, z. B. von Kohleneisenstein, hinderlich (S. 351). Nachdem die Eisenlösung verdünnt und völlig erkaltet, wird bei geringem Säureüberschuss in vorhinniger Weise titrirte Chamäleonlösung hinzugefügt. Ist letztere so titrirt, dass 10 C.C. gerade 0,1 Grmm. Eisen entsprechen und hat man zur Probe 1 Grmm. Erz angewandt, so geben die bei letzterer verbrauchten C. C. unmittelbar die Eisenprocente an. Hinsichtlich der Verdünnung, des Säureüberschusses etc. ist Obiges (S. 356) zu berücksichtigen.

Titer des Natronsalzes.

2) MOHR's Probe[1]) nach dem Verfahren von C. D. BRAUN[2]) mittelst unterschwefligsauren Natrons und Jodkaliums. Zur Titerstellung des Natronsalzes löst man 10,03 Grmm. Clavierdraht (= 10 Grmm. reinem Eisen) in Salzsäure unter allmäligem Zusatz von chlorsaurem Kali und verdünnt, wenn kein Chlorgeruch sich mehr zeigt, die Eisenchloridlösung (durch Eisenkaliumcyanid zu prüfen, S. 352) mit Wasser zu 1000 C. C., wo dann jedes C. C. 1 % Eisen enthält. Von dieser Lösung pipettirt man je 2mal 10 C. C. in mit Glasstöpseln versehene Fläschchen von etwa 100 C. C. Fassungsraum, stumpft die freie Säure so lange durch Natronlösung ab, bis sich einige Flocken von Eisenoxydhydrat abscheiden und setzt dann wieder 1/2—1 C.C. Salzsäure von 1,10 spec. Gew. zu, um nur eine schwach saure Eisenlösung zu erhalten, welche jetzt statt der früheren braunen eine mehr dunkel citrongelbe Farbe angenommen hat. Zu dieser fügt man festes Jodkalium in einigem Ueberschuss (auf 0,1 Grmm. Eisen 0,5 — 1 Grmm. Jodkalium), worauf die Eisenchloridlösung unter Abscheidung von Jod tiefbraunroth erscheint ($2 Fe^2 Cl^3 + 6 KJ = 4 Fe J + 6 KCl + J$) und noch zur völligen Abscheidung des Jodes im Wasserbade 15 - 20 Min. lang auf 50 - 60° C. erhitzt wird, nachdem der Stöpsel fest auf das Glas aufgesetzt worden. Nach dem Erkalten der Lösung setzt man, wenn sie nur noch weingelb gefärbt, also der grösste Theil des Jods vom Jodkalium bereits gebunden ist, etwa 1/2 C.C. Stärkelösung (S. 144) hinzu, worauf anfangs

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113. S. 260. FRESENIUS' Ztschr. II, 243.
2) FRESENIUS' Ztschr. III, 452.

durch die Mischfarbe von blauer Jodstärke mit der gelben Jodlösung die Flüssigkeit sich schmutzig grün färbt, bei weiterem Zusatz aber, wenn das nicht als Jodstärke vorhandene Jod gebunden ist, eine rein blaue Flüssigkeit entsteht. Setzt man zu dieser aus einer in $^1/_{10}$ C.C. getheilten Bürette eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron (durch Auflösen von 12 Grmm. krystallisirtem Salz in Wasser erhalten und bis auf 1000 C. C. verdünnt, wo dann jedes C.C. 0,1 Grmm. Eisen entspricht), so verschwindet plötzlich die blaue Farbe nach einem bestimmten Zusatze, wenn das freie Jod in Jodwasserstoffsäure umgewandelt ist. Kommt nämlich eine Jod in Jodkalium gelöst enthaltende Flüssigkeit, welche Stärkekleister blau gefärbt hat, mit unterschwefligsaurem Natron ($\dot{Na}\ddot{S} + 5\dot{H}$) zusammen, so binden 2 At. unterschweflige Säure 1 At. Sauerstoff aus 1 At. zersetztem Wasser und es entstehen Tetrathionsäure und Jodwasserstoff nach der Formel $2\ddot{S} + J + \dot{H} = S^4O^5 + JH$.

Damit diese Reaction jedesmal eintritt, muss das unterschwefligsaure Natron in etwas saure Flüssigkeiten kommen, in welchen bereits das zu messende Jod vollständig ausgeschieden ist, sonst wird das Salz von freien Säuren unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefel ($2\ddot{S} = 2\ddot{S} + 2S$) zersetzt, welch' letzterer dann die Flüssigkeit trübt. Durch mehrmalige Wiederholung des Versuchs mit 10 C. C. Eisenchloridlösung stellt man den Titer des unterschwefligsauren Natrons fest. Man kann auch, wie bei DE HAEN's Kupferprobe (siehe Anhang), mittelst einer der Natronsalzlösung äquivalenten Jodlösung zurücktitriren.

Hauptprobe.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes in einem Erze löst man 5 Grmm. bei 100° C. getrocknetes feingeriebenes Probirgut in concentrirter Salzsäure, fügt etwas chlorsaures Kali hinzu, treibt durch Kochen das freie Chlor aus, verdünnt mit Wasser, filtrirt etwa ausgeschiedene Kieselsäure ab, verdünnt die Flüssigkeit auf 500—1000 C. C., je nach der Reichhaltigkeit des Erzes, pipettirt je nach der Grösse des erwarteten Eisengehaltes 10—50 C. C., versetzt wie vorhin mit Natronlauge und Salzsäure, fügt Jodkalium im Ueberschuss hinzu und verfährt weiter, wie bei der Bestimmung des Titers. Kupfer und arsenige Säure wirken störend (siehe DE HAEN's Kupferprobe).

Bestimmung eines Mangangehaltes.

Die vorstehende Probe lässt sich auch zur **Bestimmung eines Mangangehaltes**[1]) in Eisenerzen etc. anwenden, wel-

1) MOHR, in FRESEN. Ztschr. II, 249. — MOHR's Titrirmethode. 1862. S. 236.

cher den Hüttenmann häufig interessirt. Man glüht 1 Grmm. getrocknetes gepulvertes Erz im Platintiegel stark, um das Mangan in Mn^3O^4 überzuführen, thut die geglühte Masse in einen Kolben *a* (Taf. VII. Fig. 149 a) von 55—60 C. C. Inhalt, welcher mit einer zur Spitze ausgezogenen Kugelröhre *b* versehen ist, um ein etwaiges Zurücksteigen der Flüssigkeit unschädlich zu machen. Die Röhre *b* geht durch einen losen Kork in eine mit hinreichender Menge Jodkalium theilweise gefüllte Glasröhre *c*, welche in einem mit Kühlwasser gefüllten Cylinder *d* steht. Man giesst nun in den Kolben *a* Salzsäure, steckt das Rohr *b* rasch an und erhitzt mit einer Spirituslampe, wobei sich Chlor entwickelt, welches in der Glasröhre *c* eine entsprechende Menge Jod aus dem Jodkalium ausscheidet, welches sich in dem Ueberschuss desselben mechanisch auflösen muss. Damit die Flüssigkeit nicht zurücksteigt, darf man das Erhitzen nicht unterbrechen. Nach beendigter Reaction zieht man die Röhre *b* aus der Flüssigkeit, spritzt sie ab, giesst den Inhalt aus *c* in eine weithalsige Flasche und titrirt das freie Jod unter Stärkekleisterzusatz mittelst unterschwefligsauren Natrons, wo sich dann aus der Menge des Jodes der aus dem oxydirten Mangan frei gewordene Sauerstoff und daraus wieder die Menge des vorhandenen $\dot{M}n$ berechnen lässt.

Der Rückstand im Kölbchen kann nach Digestion mit Jodkalium in beschriebener Weise noch zur Bestimmung des Eisens dienen.

WINKLER's Probe. Theorie.

3) Titrirmethode von CL. WINKLER.[1]) Das als Eisenoxyd in Lösung enthaltene Eisen wird mittelst einer titrirten Kupferchlorürlösung reducirt ($Fe^2Cl^3 + Cu^2Cl = 2FeCl + 2CuCl$) und das Reactionsende durch Schwefelcyankalium (S. 145) erkannt, dessen mit Eisenoxyd erzeugte rothe Färbung verschwindet, sobald das Eisenoxyd zerstört ist und eine weisse Trübung von Kupferrhodanür hervortritt.

Verfahren.

Man löst $^1/_2$—1 Grmm. Probirgut in Salzsäure, nöthigenfalls unter Zusatz von chlorsaurem Kali, erhitzt zur Entfernung der chlorigen Säure, verdünnt die gehörig angesäuerte Lösung stark (z. B. eine 100—200 Mgr. Eisen enthaltende bis auf 500 C. C. und mehr), um das Reactionsende besser sehen zu können, fügt 4—5 Tropfen (nicht mehr) etwa 10procentige Schwefelcyankaliumlösung hinzu, misst dann 10—20 C. C. der

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 95. S. 417. — DINGL., Bd. 178. S. 126.

Eisenlösung ab und fügt aus einer Bürette titrirte Kupferchlorürlösung (S. 144) hinzu, bis die rothe Färbung verschwindet und eine sanfte weisse Trübung erscheint. Der Versuch wird mit neuen 10 – 20 C. C. Lösung zur Controle nochmals wiederholt.

Die Kupferchlorürlösung wird zweckmässig so titrirt, dass 1 C. C. derselben 6 Mgr. Eisen von Oxyd zu Oxydul reducirt. Ihren Titer bestimmt man mittelst einer Eisenchloridlösung, dadurch erhalten, dass man 10,03 Grm. Cavierdraht, entsprechend 10 Grm. reinem Eisen, in Salzsäure und chlorsaurem Kali löst, wenn die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht, auf 1 Liter verdünnt und zu jeder Titerbestimmung 10 C. C. von dieser Lösung abmisst, welche 100 Mgr. Eisen entsprechen.

Man darf nicht zu viel Schwefelcyankalium zusetzen, weil sonst bei etwas raschem Zufliessen aus der Kupferchlorürlösung vorzeitig sich schwerlösliches Kupferrhodanür ausscheidet.

Die Gegenwart gefärbter Metallverbindungen, z. B. von Nickel, Kobalt, Kupfer etc. hindert bei hinreichend verdünnter Flüssigkeit nicht, desgleichen nicht die Anwesenheit von Arsensäure, welche vom Kupferchlorür nicht reducirt wird, so dass man nach diesem Verfahren Leche, Speisen etc. untersuchen kann.

VIII. Kobalt.

Zweck der Kobaltproben.

§. 152. Allgemeines. Die Kobaltproben bezwecken, da das metallische Kobalt eine technische Anwendung nicht findet, entweder die Bestimmung der aus Erzen, Speisen etc. darstellbaren Menge Kobaltoxydul, zur Blaufärbung von Glas, Porzellan etc. angewandt, oder die Ermittlung der blau tingirenden Kraft (Dicke) und der Schönheit der Farbe durch Zusammenschmelzen kobaltoxydulhaltiger Erze und Producte mit verschiedenen Mengen von kieselsaurem Kali auf Smalte (Smalteproben, Proben auf Blaufarbenglas).

Kobalterze.

Die Kobalterze, welche meist Nickel und Eisen enthalten, zuweilen auch mit Wismuth-, Blei-, Kupfer- und Silbererzen einbrechen, kommen entweder in rohem Zustande oder unter dem Namen Zaffer, Safflor, Kobaltsafflor in den Handel, worunter man aufbereitete und durch Röstung zuletzt mit Kohlenklein von Arsen und Schwefel grossentheils befreite Erze begreift, aus welchen die Porzellan-, Fayance-, Glasfabrikanten etc reine

Kobaltpräparate darstellen. Dieselben enthalten Kobaltoxydul ($\dot{Co}$) und Oxyd ($\dddot{Co}$), arsensaures und arsenigsaures Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxyd, Wismuthoxyd, Manganoxyd, Gangarten und Spuren von Schwefelsäure. Je nach ihrer Reinheit unterscheidet man ordinaire (OS), mittlere (MS) und feine Zaffer (FS und FFS). Zaffer ist wahrscheinlich aus Saphir entstanden. Zuweilen wird der Zaffer durch Sandzusatz verfälscht.

Ausser in Erzen kommt das Kobalt als mehr oder weniger reines schwarzes Oxyd (z. B. von sächsischen Blaufarbenwerken als RKO, von Joachimsthaler Schmelzhütte etc.) oder als phosphorsaures Kobaltoxydul $\dot{Co}^3 \ddot{\bar{P}} + 8 \dot{H}$, z. B. sächsisches PKO, in den Handel. Das Oxyd des Handels enthält zuweilen nur 74—75% Kobaltoxyd, sonst Oxyde des Eisens, Nickels, Kupfers, Kalk, Natron, Kali, arsenige Säure, Kohlensäure, Kieselsäure etc.

Auf den Blaufarbenwerken unterscheidet man gewöhnlich Kobalterze (Speiskobalt, Glanzkobalt) und Erdkobalte, letztere wieder in rothe (Kobaltblüthe), schwarze (Kobaltschwärze), braune und gelbe, welche hinsichtlich ihrer tingirenden Kraft einen verschiedenen Werth haben. Innige Gemenge von Kobaltschwärze mit Quarz (Hornkobalt), wie sie z. B. im Siegenschen vorkommen, färben sich durch starkes Glühen blau.

---

1. Kapitel.

Proben auf Kobaltoxyd.

§. 153. Allgemeines. Zur Ermittlung der Menge Kobaltoxyd, welche ein Erz oder Product enthält (geröstete Erze, Zaffer, Erdkobalte) oder nach der Röstung liefern kann (rohe Erze, Speisen etc.), wendet man entweder

Probirmethoden.

1) den bei Nickelproben S. 231 angegebenen mass- oder gewichtsanalytischen Weg an, oder man bestimmt

2) nach PLATTNER's Verfahren auf trocknem Wege, ganz der Nickelprobe S. 218 analog, das metallische Kobalt und berechnet dasselbe auf Kobaltoxyd.

Kommt im Probirgut Schwefel vor (Kobaltglanz $CoS^2 + CoAs$ mit 35,5 Co; Kobaltarsenkies $(Fe, Co) S^2 + (Fe, Co) As$ mit 4,5—24,8 Co; Kobaltkies CoS mit 64,6 Co; Ko-

baltvitriol $\dot{Co}\,\dddot{S} + 7\,\dot{H}$ mit 15,7 Co; Zaffer; kobalthaltige Leche und Speisen etc.), so bedarf dasselbe einer Röstung (S. 219), bei fehlendem Schwefelgehalt kann man gleich zum Arseniciren (S. 221) schreiten (schwarzer Erdkobalt $(\dot{Co}, \dot{Cu})\,\ddot{Mn}^2 + 4\,\dot{H}$ mit 30—40 $\dot{Co}$; brauner und gelber Erdkobalt, ein Gemenge wasserhaltiger arsensaurer Salze von Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Kalk; Smalte, kobalthaltige Schlacken, auf nassem Wege ausgefälltes eisenhaltiges Kobaltoxyd etc.), insofern auch diese Operation nicht überflüssig ist, wenn das Probirgut mehr Arsen enthält, als zur Bildung von Co^4As erforderlich (Speiskobalt $CoAs$ mit 15—28 Co; Hartkobaltkies Co^2As^3 mit 20,8 Co; Kobaltblüthe $\dot{Co}^3\ddot{As} + 8\,\dot{H}$ mit 29,5 $\dot{Co}$; Kobaltbeschlag, ein Gemenge von Kobalt- und Arsenikblüthe mit 12,5—14,1 Co; manche Kobaltspeisen, etc.).

Die arsenicirte Substanz wird nöthigenfalls mit Zusatz von Eisenfeile (bei Mangel an Eisen) oder mit Eisendraht (bei Anwesenheit von Blei oder Wismuth) einem reducirenden und solvirenden Schmelzen auf einen Speisekönig unterworfen (S. 223), diesem durch Verschlacken mit Borax das Arseneisen entzogen (S. 226) und der Rückstand desarsenicirt, wo dann reines Co^4As zurückbleibt, insofern das Probirgut frei von Nickel und Kupfer ist. Sind diese vorhanden, so bestimmt man das Kobalt durch Verschlacken des Co^4As aus der Differenz (S. 228).

3) Geringe Kobaltmengen taxirt man wohl ungefähr mittelst einer colorimetrischen Probe, wie schon von LAMPADIUS[1]) und BODEMANN[2]) vorgeschlagen, nach Art der colorimetrischen Kupferprobe durch Vergleichung der von der Probesubstanz erhaltenen röthlich-braunen ammoniakalischen Kobaltlösungen mit Musterflüssigkeiten. Nickel und Kupfer verändern die Kobaltfärbung.

1) ERDM., J. f. pr. Chem. XIII, 385. LAMPAD., Fortschr. 1839. S. 7.
2) BODEMANN's Probirkunst. 1845. S. 292.

2. Kapitel.

Probe auf Blaufarbenglas (Smalteprobe).

Zusammensetzung u. Farbe.

§. 154. Eigenschaften der Smalte. Blaufarbenglas oder Smalte [Schmalte][1]) ist ein durch Zusammenschmelzen von Quarz, Potasche und vorbereiteten Kobalterzen erhaltenes gefärbtes, mehr oder weniger feingemahlenes Glas (kieselsaures Kali, wahrscheinlich durch $\dot{C}o\,\dddot{S}i^2 + \dot{K}\,\dddot{S}i^2$ gefärbt) von mehr oder weniger reiner himmelblauer Farbe, welche mit einem Stich ins Grünliche gern gesehen wird, aber nicht mit einem solchen ins Röthliche oder Violette. Man wählt ein reines Kaliglas, weil ein Natron- und Kalkgehalt eine weniger schöne, röthliche oder violette Nüance geben.

Manche Fabrikanten nehmen jedoch auch neben Potasche die billigere Soda.

Verhalten zu Wasser.

Wenngleich die Smaltesorten hoch silicirt sind (der Sauerstoff der Kieselsäure beträgt das 4—7fache von dem der Basen, bei 65—72 % $\dddot{S}i$ auf 15—20 % Alkali), so sind sie doch wegen Mangels an Kalk und Anwesenheit von Wasserglas im Wasser nicht unzersetzbar und es entstehen bei dem unerlässlichen Schlämmen der zerkleinten Smalte im Grossen von Wasser angegriffene halbaufgelöste Gläser von hellerer, mehr oder weniger ins Schmutziggrüne stechender Farbe (Eschel). Ein Gehalt von 0,75—1,25 % Wasserglas ertheilt der Smalte für deren technische Verwendung sehr nützliche Eigenschaften, namentlich dass sie sich ballen lässt und längere Zeit im Wasser suspendirt bleibt. Bei höherem Wasserglasgehalt entsteht ein trübes unansehnliches Glas, welches wegen grösserer Löslichkeit in Wasser Gries und Knötchen bildet. Zu lange dem Einfluss des Wassers ausgesetzt, wird die Smalte sandig und verliert ihre hygroskopischen Eigenschaften in Folge der Ausziehung des Wasserglases. Beim Schlämmen geht auch kohlensaures und arsensaures Kali in Lösung.

Erkennung guter Smalte.

Gute Smalte besteht aus gleich dicken und gleich dunkel gefärbten Körnchen, lässt sich wie feines Getreidemehl ballen, ohne sandig zu sein, enthält keine Knötchen oder Gries und ist frei von fremden Beimengungen (Gyps, Sand, Schwerspath, Ultramarin etc.).

1) Erdm.. J. f. pr. Chem. Bd. 51. S. 129. — B. u. h. Ztg. 1851. S. 92.

Einen Gehalt an Gries erkennt man beim Streichen der Smalte mit dem Finger über glattes Papier; die Gleichmässigkeit des Korns durch eine Wasserprobe in der Weise, dass man einen Fingerhut voll Farbe in ein grosses Spitzglas thut, Wasser hinzugiesst und tüchtig umrührt, wo sich dann feineres Mehl langsamer zu Boden setzt, als gröberes Korn. Dabei lässt sich auch eine Verfälschung mit Schwerspath, Gyps, Ultramarin etc. erkennen. Zur Auffindung einer solchen mit Ultramarin, Thon oder einem weissen Stoffe behandelt man eine Probe davon und von dem ähnlichsten Grundmuster (§. 155) in zwei Spitzgläsern mit schwacher Salzsäure, wodurch das Ultramarin zerstört wird, Smalte nicht. Spült man beide Proben mit gleichviel Wasser auf, so erkennt man an der Farbe die Art der Verfälschung.

Bezeichnung der Smaltesorten.

Je nach der Farbenintensität (Dicke), auf welche besonders der Kobaltgehalt und die Kornfeinheit influiren, und der Lieblichkeit der Farbe unterscheidet man im Handel verschiedene Smaltesorten. Die grobkörnigeren sind tiefer schattirt, als die feinkörnigen und es erscheinen im Allgemeinen die dunkleren Sorten reiner und schöner im Ton, als die aus unreineren Erzen dargestellten blasseren Muster, jedoch mit Ausnahme derjenigen feinkörnigen Sorten (Eschel), welche aus sattgefärbten Gläsern erhalten werden, die, obgleich blass an Farbe, doch an Klarheit und Reinheit des Stiches mit den bessern Farbensorten wetteifern.

Jedes Blaufarbenwerk hat durch Uebereinkommen eine bestimmte Reihe von verschiedenen Smalten als Grundmuster und, wenngleich wieder jede Fabrik ihre eigene Scala hat, so werden doch die verschiedenen Grundmuster nach derselben Ordnung, etwa wie folgt, bezeichnet:

a) Hinsichtlich des Kobaltgehaltes und des Korns der Smalte: F C feine Couleur, F C B feine böhmische Couleur, F E feine Eschel, M C mittelfeine Couleur, M C B mittelfeine böhmische Couleur, M E mittelfeineEschel, O C ordinaire Couleur, O C B ordinaire böhmische Couleur, O E ordinaire Eschel. — Die Buchstaben F, M und O beziehen sich auf den Kobaltgehalt, C, C B und E auf das Korn der Smalte; kobaltreichere als F bezeichnet man mit mehreren F, z. B. F F F F F C und zur Unterscheidung der kobaltärmeren Sorten, als O C, schreibt man Zahlen als Exponenten hinter dieses Zeichen, z. B. $O\,C^2$, $O\,E^4$ etc.,

um anzudeuten, dass die Smalte $^1/_2$ oder $^1/_4$ des Kobaltgehalts von O C oder O E hat.

b) Hinsichtlich der Gröbe und Form des Kornes: Streublau, Streusand, die gröbste Sorte von ungleichachsigem spiessigen Korn von 1,3—4 Mm. Durchm., splittrigen Bruchflächen, scharfen Ecken und Kanten; H (hoch), scharfeckige, splittrige, jedoch schon mehr gleichachsige Stückchen von $2^1/_2$—$^3/_4$ Mm. Dicke; B (böhmisch) scharfeckige Körner von 0,5—1 Mm. Dchm., C f (Couleur fondamentale, Grundmuster) von polyedrischem, stumpfkantigem Korn von 0,66—0,5 Mm., ja nur bis 0,08 Mm. Drchm.; E (Eschel), die feinkörnigsten Smalten mit rundlichem Korn, und zwar haben die dunkleren, aus tiefer gefärbten Gläsern erhaltenen ein Korn von 0,166—0,71 und die blasseren ein Korn von 0,033—0,02 Mm. Stärke. — Ein Korn einer H Sorte enthält 6—7 C f und bis 150 E Körner. Der Inhalt des ersten Schlämmfasses (Streublau) beim Waschen der Smalte im Grossen wird nochmals gemahlen und geschlämmt oder geht ins Schmelzen zurück; der Absatz aus dem zweiten und dritten Fasse liefert die verkäufliche Smalte, deren dunkelste Sorten Königsblau, Azurblau genannt werden. Das 4. Fass liefert die verkäuflichen Eschel, die dann folgenden Sümpfe den Sumpfeschel, welcher wieder zur Beschickung kommt. Halbproducte (z. B. Randglas) werden entweder zu violetten Gläsern gemahlen oder gehen, wenn sie trüb und von Nickeloxydul zu violett gefärbt sind, ins Schmelzen zurück.

Farben-intensität.

Die Intensität (Dicke) der Farbe hängt hauptsächlich von dem Kobaltoxydulgehalt (8—18 %) und der Feinheit des Kornes ab, indem, wie bemerkt, grobkörnige Sorten tiefer schattirt sind, als feinkörnige. 1 Thl. Kobaltoxydul färbt noch 250 Thle. Glas deutlich bläulich. Die dunkleren Gläser besitzen ein stärkeres lichtbrechendes Vermögen und ein grösseres specifisches Gewicht (2,860—2,602), welches durch einen Bleioxydgehalt noch erhöht werden kann.

Farben-schönheit.

Auf die Schönheit der Farbe, an schwachgefärbten Gläsern am besten zu erkennen, ist besonders die Anwesenheit gewisser Metalloxyde von Einfluss. Nickeloxyd, am schädlichsten, färbt, in grösserer Menge vorhanden, das Smalteglas in der Hitze violett, unter der Abkühlung bräunlich, geringe Menge bringen einen ungern gesehenen röthlichen Stich hervor, Eisenoxydul färbt bouteillengrün, Eisenoxyd, und ähnlich wirken Blei- und Wismuthoxyd, in der Hitze gelb und erst

bei einem grösseren Eisenoxydgehalt auch unter der Abkühlung; Manganoxydul ist nicht schädlich, wohl aber das violette Farben hervorbringende Manganoxyd; Kupferoxyd färbt in grösserer Menge grün, Kupferoxydul roth; erdige Stoffe vermindern, ohne Einwirkung auf die Farbe, die Intensität derselben. Danach wirken am schädlichsten: Nickeloxyd, Eisenoxydul, Kupfer- und Manganoxyd. Nach LIEBIG [1]) heben Mangan- und Eisenoxydul ihre färbende Kraft auf.

Von wesentlichem Einflusse auf die Bildung solcher fremden Oxyde, also auf die Schönheit der Farbe ist der Grad der Röstung, welcher die meist schwefelhaltigen oder arsenikalischen Erze unterworfen werden müssen. Dabei oxydiren sich die mit dem Kobalt vorkommenden fremden Metalle entweder gleichzeitig, gehen als Oxyde mit ins Smalteglas und verderben dessen Farbe oder sie bleiben bei schwächerer Röstung an Schwefel und Arsen gebunden zurück und scheiden sich beim Schmelzen auf Blaufarbenglas als Speise aus, während das Kobaltoxyd von dem Kalisilicat aufgelöst wird. Beim Rösten der Kobalterze oxydiren sich Kobalt und auch ein Theil Eisen und Wismuth früher, als Nickel und Kupfer. Man darf deshalb nickel- und kupferhaltige Erze nicht zu stark rösten, während davon freie eisenhaltige Erze todtgeröstet werden müssen, weil dann das gebildete Eisenoxyd wenig färbt. Es muss stets danach getrachtet werden, das Nickel in der Speise abzuscheiden und dies geschieht bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge Arsen und bei unvollständiger Röstung, wo dann die leichtoxydablen Metalle (Kobalt, Eisen) durch den Sauerstoff der leichter reducirbaren (Nickel, Silber, Kupfer) oxydirt und letztere als Speise abgeschieden werden. Bei zu schwacher Röstung fällt die Speise kobalthaltig aus, was immer ein Zeichen für die Abwesenheit von Nickeloxydul in der Smalte ist, indem sich Arsenkobalt und Nickeloxydul in Arsennickel und Kobaltoxydul umsetzen. Manche Erze bedürfen gar keiner Röstung (Erdkobalte, phosphorsaures Kobaltoxydul etc.).

Bei einem Eisenoxydulgehalt giebt man beim Smalteschmelzen zweckmässig einen Zusatz von arseniger Säure, welche das Oxydul in Oxyd überführt, z. B. bei manchen Erdkobalten, während in anderen Fällen ein Zusatz von metallischem Arsen nützlich

1) Polyt. Centr. 1857. S. 580.

sein kann, welcher schädlich färbende Oxyde zu Metallen reducirt und diese als Arsenmetalle in die Speise führt.

Zweck der Smalteproben.

Die dokimastische Smalteprobe bezweckt demnach, entweder zu ermitteln, welche tingirende Kraft das Probirgut hat und welcher Röstgrad demselben behuf Erzielung einer reinen Farbe zu geben, oder wie viel von dem bereits näher gekannten Probirgut für sich oder in Gattirung mit anderen Kobalterzen zu nehmen ist, um eine bestimmte Farbennüance hervorzubringen.

Rösten.

§. 155. Probirverfahren. Man wiegt je nach dem ungefähren Kobaltgehalt des Erzes 25—100 Pfd. zu verschiedenen Malen ab, lässt eine Probe ungeröstet, setzt die übrigen in den Muffelofen ein und röstet sie verschieden lang, z. B. die eine Probe immer 10—15 Min. länger, als die andere und die letzte Probe ganz todt, wobei man sich die Röstzeit merkt. Auf sächsischen Werken unterscheidet man folgende Grade des Röstens: ein Rösten mit starkem Rauch und Geruch, wo man die Röstung unterbricht, wenn sich viel Rauch von arseniger Säure zeigt; ein Rösten ohne Rauch (bis zum Aufhören desselben) und ein Todtrösten mit Kohle.

Aus jeder Röstpost werden nun 2 Proben gemacht, eine mit mehr Flüssen auf den Farbenton (Lieblichkeit) und eine mit mehr Oxyden für die Intensität der Smalte (Dicke).

Farbenton.

1) Probe auf den Farbenton. Man beschickt jede Probe mit dem 3fachen ihres Gewichtes gebrannten, sehr feingeriebenen, eisen- und manganfreien Quarz und so viel gereinigter Potasche, als die Hälfte von Erz und Quarz ausmacht, thut das Gemenge in einen aus eisen- und manganfreiem Thon hergestellten Tiegel (Taf. VI. Fig. 93) und schmilzt dasselbe in der gelbrothglühenden Muffel (S. 44) während etwa 4 Stunden zu einem homogenen Glase. Sodann nimmt man den Tiegel aus dem Ofen, zwickt mit einer Zange flüssiges Glas heraus, kühlt dasselbe an der Luft oder besser in Wasser ab, zerstösst die trockene Masse in einem blanken Stahlmörser (sie darf, um eckige Theilchen zu erhalten, nicht zerrieben werden, weil sie sonst leicht schmutzig erscheint), siebt das Feine vom Groben auf Papier ab und sieht zu, bei welchem Röstgrad der Proben die lieblichste Farbe erfolgt ohne Rücksicht auf die Intensität.

Das auf das Papier lose aufgebrachte Pulver muss noch eckig sein, weil es im feingeriebenen Zustande meist schmutzig aussieht.

Farbenintensität.

2) Probe auf Farbenintensität. Das Röstgut wird

mit verschiedenen Mengen Quarz und Potasche zusammengeschmolzen, und zwar macht man z. B. auf sächsischen Werken 1, 2, 4, 6 etc. sandige Proben, d. h. man nimmt auf 1 Thl. Erz das 1—16fache Sand und die Hälfte von beiden Potasche (auch wohl auf 1 Thl. Erz 1 Thl. Potasche und 1, 2, 3, 4 mal Sand). Für 1 und 2 sandige Proben wiegt man gewöhnlich 50, für mehrsandige nur 25 Pfd. Röstgut ab, weil sonst der Tiegel die Masse nicht fasst. Je mehr Sand man nehmen muss, um eine gewisse Farbenintensität hervorzubringen, um so werthvoller ist das Erz. Bei zu reichlichem Sandzusatze wird die Auflösung erschwert oder verhindert und ein ungleichartiges Glas erhalten; durch zu grossen Kaligehalt wird die Farbe schmierig und die Eschelbildung begünstigt.

Im Siegenschen beschickt man Kobaltglanz, dessen Kobaltgehalt ermittelt ist, z. B. in folgenden Verhältnissen mit Sand:

100	Thle.	Quarz	mit	20	Thln.	Probirgut =	1,5	met.	Kobalt.
„	„	„	„	40	„	„ =	3	„	„
„	„	„	„	50	„	„ =	3,6	„	„
„	„	„	„	70	„	„ =	5	„	„
„	„	„	„	100	„	„ =	7,3	„	„
„	„	„	„	200	„	„ =	14,6	„	„

Auf Blaufarbenwerken schmilzt man die Proben auch wohl auf einem Thonziegel im Blaufarbenofen.

Vergleichung der Farbe mit Mustern.

Gewöhnlich liegen Farbenmuster von bestimmter Intensität vor, welche nachgeahmt werden sollen und mit welchen man also die bei den Probeschmelzungen erhaltenen Gläser zu vergleichen hat. Dies geschieht auf die Weise, dass man, was eine erfahrene Hand und ein geübtes Auge erfordert, dem Probegut durch Zerstossen und Sieben oder durch Schlämmen (Blaufarbenverwaschen) gleiche Feinheit des Korns mit der Musterprobe giebt, da, wie bereits bemerkt, die Intensität der Farbe mit dem Feinerwerden abnimmt. Da auch feuchte Smalte dunkler erscheint, als trockene, so ertheilt man Muster und Probe in dieser Beziehung dadurch gleiche Zustände, dass man sie, vorher völlig trocken, 6—8 Stunden an einem etwas feuchten Orte stehen lässt. Man drückt dann von dem Muster etwas mit einem Messer auf einem Brette eben, hierauf eine etwa erbsengrosse Probenmenge in die ebene Fläche ein (das aufs Muster Legen), wo dann ein geübtes Auge in einem hellen, nicht direct vom Sonnenlicht beschienenen Zimmer im reflectirten Lichte erkennt, ob die Probe

mit dem Muster an Farbe, Ton und Korn übereinstimmt oder nicht. Im ersteren Falle wird zur Controle etwas vom Grundmuster in die Probe eingedrückt und das Korn mit der Loupe beobachtet, wo dann dasselbe Verhalten eintreten muss.

Zeigen sich die Proben gegen das Muster zu licht, so ist die Probe mit einer geringen Potaschen- und Quarzmenge zu wiederholen, wenn zu dunkel, mit einer grösseren Menge davon.

Man trifft selten ein Farbenmuster ganz genau und muss sich dann durch Versetzen der Waare mit helleren oder dunkleren Sorten gleicher Korngrösse helfen, so dass manche Fabriken an 60—80 verschiedene Muster haben.

Zuweilen scheidet sich beim Smalteglasschmelzen eine Speise (S. 366) ab, deren Gehalt an Nickel, Kupfer, Silber, Wismuth etc. bei der Werthbestimmung des Erzes mit in Rücksicht zu ziehen ist.

Das Ergebniss der Probe im Kleinen lässt nicht immer gleich den richtigen Weg im Grossen finden, indem namentlich die Röstung grösserer Massen Abweichungen herbeiführt.

Von einer sonstigen Untersuchung der Smalte war bereits S. 363 die Rede.

IX. Zink.

Probirmethoden.

§. 156. Allgemeines. Zur genauen Bestimmung des Zinkgehaltes in Erzen (Zinkspath $\dot{Zn}\ddot{C}$ mit 52 Zn, Kieselzinkspath $\dot{Zn}^3 \dddot{Si} + 2 \dot{H}$ mit 52,5 Zn und $2 \dot{Zn}^3 \dddot{Si} + 3 \dot{H}$ mit 53,7 Zn, Willemit $\dot{Zn}^3 \dddot{Si}$ mit 58,1 Zn, Zinkblüthe $(\dot{Zn} \ddot{C} + \dot{H}) + 2 \dot{Zn} \dot{H}$ mit 57,1 Zn, Rothzinkerz $\dot{Zn}$ mit 80,2 Zn, Zinkblende Zn mit 66,9 Zn) und Producten (zinkische Ofenbrüche, Legirungen etc.) empfiehlt sich der trockne Weg nicht, und die danach erhaltenen Resultate werden um so ungenauer, je ärmer an Zink und je reicher an andern flüchtigen Metallen das Probirgut ist. Dagegen geben einfache Methoden auf nassem Wege, sowohl auf mass-, als gewichtsanalytischem, zufriedenstellende Resultate.

---

1. Kapitel.

Trockne Proben.

Probirmethoden.

157. Allgemeines. Man ahmt entweder den Zinkgewinnungsprozess im Grossen nach (Destillationsprobe) oder reducirt und verflüchtigt das Zink und bestimmt seinen Gehalt aus der Differenz (BERTHIER's indirecte Zinkprobe).

Ersteres Verfahren giebt ganz unzuverlässige Resultate und wird wohl nur dann gewählt, wenn man zugleich Kenntniss von den Eigenschaften des aus dem vorliegenden Erze etc. zu gewinnenden Zinkes sich verschaffen will. Die indirecte Probe giebt bei nicht zu armen, von andern flüchtigen Metallen freien Substanzen annähernd richtige Resultate; sicherer bleibt aber immer der nasse Weg.

Die Tauglichkeit eines Zinkerzes zur Messingbereitung (Messingprobe) prüfte man früher wohl auf die Weise, dass man 10 Ctr. Erz calcinirte oder völlig abröstete, mehrere Proben davon in verschiedenen Verhältnissen mit Kupferfeile versetzte, z. B. 3—12 Quentchen, 2 Quentchen Kohlenstaub hinzufügte und in Probirtuten in einem Windofen ½ St. lang starke Rothglühhitze (Cementirhitze), dann ½ St. lang Schmelzhitze gab. Das erhaltene Korn wurde rücksichtlich seiner Farbe und Dehnbarkeit geprüft.

Theorie der Probe.

§. 158. Destillationsprobe. Diese Probe beruht auf der bei starker Gelbrothglühhitze oder angehender Weissgluth stattfindenden Reduction des Zinkoxydes und Condensation des verflüchtigten Zinkes, indem dessen Sieden nach DEVILLE und TROOST bei 1040°, nach BECQUERELL's neuesten Versuchen bei 891° C. stattfindet. Da die zur Reduction des Oxyds erforderliche Temperatur über dem Siedepunct des metallischen Zinks liegt, so lässt sich letzteres nicht ausschmelzen, sondern nur durch Destillation gewinnen. In Folge der unangenehmen Eigenschaft des flüchtig gewordenen Zinks, sich bei Gegenwart sauerstoffabgebender Agentien (Luft, Kohlensäure, Wasserdampf) sofort zu oxydiren, entsteht neben metallischem Zink immer ein mehr oder weniger grosser Theil Zinkoxyd, da sich die Bildung von Kohlensäure bei der erforderlichen Reduction des Zinkoxydes durch Kohle nicht umgehen lässt. Um die Bildung des Zinkoxyds möglichst zu beschränken, werden Kohlensäure und Wasser enthaltende Substanzen (Zinkspath, Kieselzinkspath,

Zinkblüthe) vor der Reduction calcinirt und dann bei der Destillation die Zinkdämpfe in einem kleinen, wenig Luft haltenden Raume möglich rasch durch Abkühlung condensirt. Zinkblende bedarf vorher einer möglichst vollständigen Abröstung. Das Calciniren geschieht in einem leichtbedeckten Tiegel unter der Muffel oder im Windofen, das Rösten der Blende, da man grössere Mengen Probirgut anwenden muss, auf einem Eisenblech, wie bei der PLATTNER'schen Goldprobe (S. 297), oder direct auf dem Muffelblatt.

Probirverfahren.

300—400 Gramm zerkleintes Probirgut werden — nöthigenfalls calcinirt oder geröstet — mit 15—20% Kohlenpulver gemengt, bei Kieselgalmei zur Bindung der Kieselsäure ein 3/4 bis gleiches Gewicht, bei Anwesenheit kieseliger Gangarten 1/4—1/2 des Erzgewichtes Potasche oder calcinirte Soda hinzugefügt, das Gemenge in eine thönerne, hessische Retorte oder in eine an einem Ende verschlossene Thonröhre gethan und das Gefäss in einen scharf ziehenden Windofen (S. 66) oder eine Probiresse (S. 66) so eingelegt, dass der Retortenhals oder das freie Röhrenende etwa 10 Cm. ins Freie ragt. Dieses wird zur Aufnahme des überdestillirten Zinks entweder mit einer Tute von Eisenblech umgeben oder mittelst eines Korkes oder Lutums mit einer entsprechend weiten, etwa 30 Cm. langen Glasröhre versehen, durch welche die Gasarten entweichen, während das Zink im Gemenge mit Oxyd sich meist in dem Retortenhals, weniger in der Glasröhre absetzt. Ein Theil desselben wird aber stets in Dampfgestalt von den Gasen mit fortgerissen und verbrennt mit grüner Flamme, wenn man dieselben am Röhrenende ansteckt. Wenn die Flamme nachlässt, muss mittelst eines Eisendrahtes Glasröhre und Retortenhals aufgestockelt werden.

Auch findet sich im Glasrohre feinzertheiltes metallisches Zink (Zinkstaub), durch Verdichtung von Zinkdämpfen in niedriger Temperatur entstanden.

Nach mehrstündiger, bis zur Weissgluth steigender Hitze nimmt man die Retorte oder Röhre aus dem Feuer, lässt sie erkalten, legt sie so auf die Seite, dass sich beim Zerschlagen die Kuppel der Retorte mit dem daran haftenden Sublimat abtrennt und letzteres nicht zwischen den Rückstand fällt. Man sammelt dann alles metallische Zink, wiegt dasselbe und schmilzt es, wenn man sich von seiner Qualität überzeugen will, bei nicht zu hoher Temperatur unter einer Decke von schwarzem Fluss in einem Tiegel zusammen.

Der an den grösseren Zinkstücken oder an der Retortenwand lose haftende Zinkstaub (feinzertheiltes metallisches Zink), sowie Zinkoxyd werden mit der Fahne einer Feder zusammengefegt und gemeinschaftlich mit den Thonscherben, an welchen noch zinkische Theile fest haften, in einer Porzellanschale mit reiner verdünnter Salpetersäure digerirt, auch das Glasrohr mit der Säure nachgespült, die entstandene Lösung, nachdem die Thonscherben herausgenommen, filtrirt, das Filtrat zur Trockne gedampft und die trockne Masse in einem Tiegel bei allmälig bis zur Rothgluth steigender Temperatur unter der Muffel geglüht, wo dann Zinkoxyd zurückbleibt, aus dessen Gewicht das noch übrige Zink durch Rechnung gefunden wird. 100 Zinkoxyd enthalten 80,13 Zink.

Die Resultate dieser Probe werden um so unzuverlässiger, je zinkärmer das Probirgut und je reicher dasselbe an andern flüchtigen Metallen (Cadmium, Blei, Antimon, Arsen etc.).

Auf Oberschlesischen Hütten ermittelt man den Zinkgehalt der zur Anlieferung kommenden Erze in einem Probeschmelzofen von ähnlicher Einrichtung, wie die Zinkdestilliröfen.

§. 159. Berthier's indirecte Zinkprobe.[1])

Theorie.

Man ermittelt die fixen Bestandtheile im Probirgut und in den Zuschlägen, verflüchtigt das Zink und findet dann aus der Differenz den Gehalt an Zink oder Zinkoxyd. Andere flüchtige Metalle beeinträchtigen das Proberesultat.

Je nachdem man es mit oxydischen oder geschwefelten Substanzen zu thun hat, erleidet das Verfahren einige Modificationen.

Unters. von Galmei.

1) Probe für oxydische Substanzen. 2 Gramm gepulvertes und bei 100° C. getrocknetes Erz (Galmei) werden zur Entfernung von flüchtigen Substanzen (Kohlensäure, Wasser) in einem bedeckten tarirten Porzellantiegel geglüht, der fixe Rückstand gewogen, zur Oxydation von Eisen- und Manganoxydul mit einigen Tropfen Salpetersäure bei unbedecktem Tiegel etwa $^1/_2$ St. nochmals erhitzt und abermals gewogen. Man mengt denselben mit Kienruss, thut das Gemenge in einen mit Kienruss ausgekleideten feuerfesten Ansiedescherben (Taf. VI. Fig. 75—78), bedeckt das Gemenge mit Kienruss (Menge und Aschen-

1) Berthier, met. analyt. Chem., deutsch v. Kersten., 1836. II, 530. — B. u. h. Ztg. 1862. S. 220; 1864. S. 56.

gehalt des Kienrusses müssen bekannt sein), versieht den Scherben mit einem lutirten Deckel, welcher ein kleines Loch zum Entweichen der Zinkdämpfe und der Gase hat und setzt denselben etwa 5/4 Stunden der stärksten Muffelofenhitze aus, wobei das Zinkoxyd reducirt wird. Kieselgalmei wird unter Hinterlassung eines Kieselscelettes oder bei Anwesenheit von Kalk unter Bildung einer Kalkschlacke völlig zerlegt.

Nachdem der Scherben erkaltet, wird sein Inhalt zur Verbrennung des noch rückständigen Kohlenstoffs, so wie zur Umwandlung von Eisen- und Manganoxydul in Oxyde geglüht, zu letzterem Zweck auch wohl das Erhitzen mit einigen Tropfen Salpetersäure im Porzellantiegel vorgenommen. Man wiegt den Rückstand, zieht davon das Gewicht der in dem angewandten Kienruss enthaltenen Asche ab, die erhaltene Differenz dann wieder von dem Gewicht des ursprünglich genommenen geglühten Probirguts und erhält so den Gehalt an Zinkoxyd in 2 Gramm rohem Probirgut, wovon 4/5 metallisches Zink sind.

Bei einem Blei- und Cadmiumgehalt erfolgt zu viel Zink.

Unters. von geröst. Blende.

Soll Zinkblende diesem Verfahren unterworfen werden, so muss man sie vorher vollständig abrösten. Ein Rückhalt an Schwefel wird im Röstgut angezeigt und kann ungefähr taxirt werden, wenn man ein bestimmtes Volumen, z. B. 1 Löffel voll gerösteter, sehr fein geriebener Blende in einer Proberöhre mit einigen Stückchen schwefelfreien Galmeizinks versetzt, etwa 5 C. C. Salzsäure, mit gleicher Menge Wasser verdünnt, hinzufügt, die Proberöhre mit einem feuchten Bleipapier bedeckt und über einer Spirituslampe erhitzt. Je mehr Schwefelwasserstoff sich entwickelt, um so dunkler wird das Papier. Nach der Intensität der Färbung lässt sich nun der Schwefelrückhalt in einer gerösteten Blende bis auf 1/4 % taxiren, wenn man bei Anwendung von Blenden mit gekanntem Schwefelgehalt gewisse Färbungen des Papiers hervorgebracht hat.

Um den Gehalt an Schwefelsäure, als schwefelsaures Zinkoxyd im Röstgut vorhanden, zu ermitteln, laugt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure aus und fällt die Schwefelsäure mit titrirter Chlorbariumlösung (§. 198).

Zur Bestimmung eines geringen Bleigehaltes in gerösteter Blende behandelt man dieselbe mit Salpeter- und Schwefelsäure, filtrirt, zieht aus der Masse auf dem Filter das Bleisulphat durch weinsaures Ammoniak aus, fügt etwas Essigsäure, dann doppel-

chromsaures Kali hinzu und bestimmt das Blei als chromsaures Salz.

Probe für Zinkblende.

2) Probe für geschwefelte Substanzen. 1 Probircentner feingeriebene getrocknete Zinkblende wird in einem bedeckten Porzellantiegel oder in einem bedeckten Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93) $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang zur Entfernung flüchtiger Bestandtheile (überschüssigen Schwefels und Arsens etc.) in niedriger Temperatur unter der Muffel wiederholt geglüht, bis zwei Wägungen übereinstimmen. Kohlensaure Salze sind hinderlich, weil die Kohlensäure bei der bezeichneten Temperatur nur theilweise weggeht. Der nach langsamem Erkalten gewogene Rückstand, welcher beim Zusammensintern aufgerieben werden muss, wird mit 60 Pfd. rostfreier Stabeisenfeile und 50 Pfd. gaarer grauer Eisenhohofenschlacke aus Holzkohlenöfen gemengt, das Gemenge in eine mit Kohle ausgefütterte Eisentute (Taf. VI. Fig. 84) gethan, mit noch 50 Pfd. Hohofenschlacke bedeckt, der Raum darüber mit Kohlenstaub ausgefüllt und der Tiegel mit einem lutirten Deckel versehen, welcher an einer Stelle durch eine gelassene Oeffnung den Zinkdämpfen den Austritt gestattet. Man setzt den Tiegel einer $^3/_4$—1 stündigen Weissglühhitze im Windofen oder Gebläseofen aus und erhält nach dessen Erkalten einen aus Schwefeleisen mit dem überschüssig zugesetzten Eisen bestehenden König und darüber eine wohlgeflossene Schlacke. Hat man zu viel Eisen genommen, so kann dieses sich kohlen und der König wird zu schwer. Zieht man nun das Gewicht von König und Schlacke von dem der angewandten fixen Bestandtheile des Probirgutes (geröstetes Erz, Hohofenschlacke und Eisenfeile) ab, so erhält man die Menge von weggerauchtem Zink.

Ein Gehalt des Probirgutes an Blei, Cadmium, Arsen, Antimon und an kohlensauren Salzen beeinträchtigt das Resultat. Einen Bleigehalt kann man bei der Zinkbestimmung in Abrechnung bringen, nachdem derselbe durch die Schwefelsäureprobe (S. 164) oder wie oben vorher bestimmt. Beträgt derselbe über 10 %, so ist das Erz als Zinkerz kaum noch zu verarbeiten. Selbst bei der reinsten Blende erhält man durch obige Probe mehrere Procent Zink zuviel. Wie Versuche in Freiberg ergeben haben, erfolgt ein dem auf analytischem Wege sich näherndes Resultat, wenn man von der indirect gefundenen Zinkmenge die Zahl 5 + dem Bleigehalt des Erzes abzieht.

Um die erdigen Bestandtheile im Erze zu finden,

braucht man nur die Schlacke ohne das Schwefeleisen allein zu wägen und das Gewicht der zugesetzten Eisenhohofenschlacke abzuziehen. War die Gangart Kalk, so lässt sich die dazu gehörige Menge Kohlensäure berechnen, welche von dem Zinkverlust noch in Abzug zu bringen ist, da sie bei dem Glühen des Erzes nur wenig ausgetrieben wurde.

---

2. Kapitel.

Nasse Proben.

§. 160. Allgemeines. Zur dokimastischen Bestimmung des Zinkes bedient man sich häufig einer volumetrischen Probe, besitzt jedoch auch eine nicht sehr umständliche genaue gewichtsanalytische Methode und kann bei gewissen Erzen den Zinkgehalt indirect, aus dem Verluste, ziemlich genau bestimmen.

Probirmethoden.

§. 161. Gewichtsanalytische Methode. Man löst das Erz in Königswasser, fügt Ammoniak und kohlensaures Ammoniak in starkem Ueberschuss hinzu, um alles gefällte Zink zu lösen, filtrirt, schlägt aus dem Filtrat durch Schwefelnatrium das Zink nebst etwa vorhandenem Kupfer als Schwefelmetalle nieder, filtrirt, löst durch verdünnte Salzsäure Schwefelzink vom Schwefelkupfer weg, wäscht letzteres aus, fällt aus der Lösung durch kohlensaures Natron in Siedhitze kohlensaures Zinkoxyd und führt dieses nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in Zinkoxyd über, aus dessen Gewicht der Zinkgehalt berechnet wird. Von der Bestimmung eines Bleigehaltes in der Blende war bereits (S. 373) die Rede. Cadmium fällt man aus der Zinklösung durch Zink aus, löst das pulverförmige Metall in Säure und präcipitirt durch Schwefelwasserstoffgas gelbes Schwefelcadmium.

Verfahren.

Man bestimmt auch das Zink als Schwefelzink, indem ersteres aus seiner Lösung durch Schwefelammonium gefällt, das Schwefelzink getrocknet, mit etwas Schwefel versetzt und im Wasserstoffstrom geglüht wird.

§. 162. Volumetrische Methoden. Es sind massanalytische

Titrirproben.

Zinkproben von SCHWARZ [1]), SCHAFFNER [2]), KIEFFER [3]), C. MOHR [4]), GALLETTI [5]) u. A. angegeben, von welchen allen sich die SCHAFFNER'sche durch Schnelligkeit der Ausführung, Einfachheit und für technische Zwecke genügende Sicherheit ausgezeichnet. Dieselbe beruht darauf, aus einer ammoniakalischen Zinklösung das Zink als weisses Schwefelzink durch titrirte Schwefelnatriumlösung auszufällen und das Reactionsende durch Schwärzung von Eisenoxydhydrat zu erkennen, welches erst nach vollständiger Ausfällung des Zinks geschwefelt wird. Die Erkennung des Reactionsendes mittelst Tupfproben mit Nitroprussidnatrium nach C. MOHR [6]), essigsaurem Bleioxyd, weinsaurem Kaliblei nach F. MOHR [7]), Nickelchlorür nach Groll [8]) u. A. geht weniger rasch, kann aber wegen grösserer Empfindlichkeit mancher dieser Reagentien zu etwas genaueren Resultaten, als das Verfahren von BARRESWILL [9]) und von STRENG [10]) führen.

Theorie der SCHAFFNER'schen Probe.

Verfahren b. d. SCHAFFNER'schen Probe.

Die SCHAFFNER'sche Probe mit der Modification von STRENG wird in nachstehender Weise ausgeführt:

Man löst ½—1 Gramm Probirgut (je nach der Reichhaltigkeit) in einem Kölbchen in Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, um das Eisen in Oxyd überzuführen, verdampft den Säureüberschuss möglichst, verdünnt mit etwas Wasser, neutralisirt die nicht filtrirte Lösung mit Ammoniak, fügt ein Gemisch von 1 Thl. kohlensaurem und 3 Thln. Aetzammoniak hinzu und digerirt etwa 10—15 Min. bei niedriger Temperatur, um das Zinkoxyd aufzulösen. Zur Erzielung richtiger constanter Resultate empfiehlt es sich, stets möglichst gleiche Volumina des Lösungsmittels anzuwenden. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit warmem ammoniakalischen Wasser aus, bis mit Schwefelammonium sich keine weisse Trübung mehr zeigt, verdünnt das Filtrat zu 100 C. C. und fügt zu 10 oder

1) SCHWARZ, Massanalysen. 1853. S. 123. Oestr. Ztschr. 1856. S. 283. B. u. h. Ztg. 1862. S. 252.
2) B. u. h. Ztg. 1856. S. 231, 306; 1857. S. 40. — MOHR, Titrirmethode. 1862. S. 376.
3) B. u. h. Ztg. 1862. S. 252, 253. MOHR, Titrirmethode. 1862. S. 373.
4) B. u. h. Ztg. 1858 S. 203. 206.
5) ERDM., J. f. pr. Chem. 1865. Bd. 94. S. 399.
6) B. u. h. Ztg 1858. S. 203; 1862. S. 252.
7) B. u. h. Ztg. 1862. S. 252.
8) FRESEN. Ztschr. f. analyt. Chem. I. 1. Hft. 1862.
9) B. u. h. Ztg. 1858. S. 83.
10) B. u. h. Ztg 1859. S. 139; 1862. S. 252.

20 C. C. dieser Lösung aus einer Bürette so lange titrirte Schwefelnatriumlösung (S. 142), als noch ein deutlicher weisser Niederschlag von Schwefelzink entsteht, also das Zink noch nicht völlig ausgefällt ist. Dann spült man den Hals des Kolbens mit destillirtem Wasser nach und wirft zur Erkennung des Reactionsendes ein mit Eisenoxydhydrat überzogenes Papier in die Lösung. Durch Stückchen von ungeleimtem Papier von etwa 15 Mm. Länge und 6 Mm. Breite steckt man einen Platindraht, und biegt dessen eines Ende um den Rand des Papiers, während das andere Ende als Handhabe dient.

An dieser taucht man das Papier zunächst in Eisenchloridlösung, dann in concentrirtes Ammoniak und lässt das gebildete Eisenoxydhydrat auf dem Papier etwas trocknen. Das durch den Platindraht beschwerte Papier gelangt beim Einwerfen in den Kolben auf dessen Boden und seine Farbenveränderungen können von aussen durch den Boden des Glases erkannt werden, wenn man den Draht so gebogen hat, dass sich derselbe an die Bodenfläche des Kolbens gut anlegt. Beim Durchgang durch die Flüssigkeit darf das Papier seine Farbe noch nicht wechseln. Unter raschem Umschwenken des Kolbens, wobei das Papier platt auf dem Boden liegen bleiben muss, fügt man weitere Schwefelnatriumlösung in ganzen C. C., ohne dass jedoch der Strahl das Papier direct trifft, so lange hinzu, bis von dem letzten C. C. das Papier eine andere Färbung annimmt. Bei geringem Ueberschuss an Schwefelnatrium zeigt das Papier einen missfarbigen, grünlichen Ton, bei mehr wird es dunkelgrün bis schwarz, was auch eintritt, wenn man das eben missfarbig gewordene Papier einige Zeit in der Flüssigkeit liegen lässt.

Man wiederholt jetzt die Probe mit 20 C. C. Zinklösung in der Weise, dass man gleich 1 C. C. weniger Schwefelnatriumlösung, als beim vorigen Versuch einfliessen lässt, das Eisenoxydhydrat-Papier einwirft und nun mit Unterabtheilungen eines C. C, z. B. 0,2 C. C. fertig titrirt, bis das Papier soeben Missfarbe zeigt.

Aus der verbrauchten Menge Normalflüssigkeit lässt sich dann leicht der procentische Zinkgehalt berechnen. JORDAN[1]) empfiehlt zur bequemeren Beobachtung des Papiers am Boden unter das Glas einen Spiegel zu legen, in welchem sich beim Aufheben des Glases die Farbe des Papiers zeigt.

1) B. u. h. Ztg. 1862. S. 252.

Behuf Herstellung der Normalflüssigkeit löst man 0,5 Gramm chemisch reines Zink in einem Kölbchen in chemisch reiner Salzsäure, fügt die obige Ammoniakflüssigkeit hinzu, verdünnt die Lösung auf 100 C. C. und behandelt 10 C. C. davon wie oben mit der Schwefelnatriumlösung und dem eisenhaltigen Papier. Diese muss von solcher Concentration sein, dass man zur Ausfällung des Zinks (0,05 Gramm) 4–5 C. C. davon verbraucht. Es wird dann 1 C. C. der Schwefelnatriumlösung 0,0125–0,01 Grm. Zink fällen. Man wiederholt die Probe noch 2 mal mit jedesmal 10 C. C. Zinklösung und nimmt aus den erhaltenen 3 Zahlen den Durchschnitt.

Soll das Reactionsende statt durch eisenhaltiges Papier durch eine Tupfprobe erkannt werden, z. B. die GROLL'sche, so lässt man die zu probirenden Tropfen Zinklösung durch ein kleines Filter auf eine Porzellanschale laufen und setzt einen Tropfen Nickelchlorürlösung so hinzu, dass derselbe in die Mitte der etwas ausgebreiteten Flüssigkeit kommt. Sobald sich um den Rand des Tropfens eine grauschwärzliche Färbung zeigt, ist die Reaction beendigt. Wird der ganze Tropfen schwarz, so ist zu viel Schwefelnatrium zugesetzt.

Einfluss fremder Beimengungen.

Von Einfluss auf das Proberesultat können Substanzen sein, welche

a) die Auflösung des Zinks beeinträchtigen. Bei einem grösseren Eisengehalt hält das durch Ammoniak gefällte Eisenoxydhydrat immer Zink zurück; man muss dann den Niederschlag nochmals in Salzsäure lösen und durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen.

Der Eisengehalt lässt sich nach MARGUERITTE's Titrirprobe (S. 354) bestimmen, indem man den Niederschlag in Salzsäure löst, das Eisenchlorid durch Kochen mit Zink zu Chlorür reducirt und mit Chamäleonlösung titrirt.

Geröstete eisenoxydhaltige Zinkblende löst sich unter Bildung basischer Salze und bei einem Quarzgehalt unter Abscheidung gelatinöser Kieselsäure beim Kochen nur schwer in Salzsäure, indem das schwerlösliche geglühte Eisenoxyd die Löslichkeit des Zinkoxydes beeinträchtigt. Durch Zusatz eines Stückchens Eisendraht geschieht die Lösung rascher, indem sich das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt. — Auch durch Digestion mit concentrirter Essigsäure lässt sich das Zinkoxyd aus gerösteter Blende ausziehen.

Kieselgalmei, wenn derselbe durch Königswasser nicht

vollständig zersetzt wird, muss zuvor durch Glühen mit Soda aufgeschlossen werden.

b) sich neben Zink in der ammoniakalischen Flüssigkeit auflösen.

Kupfer wird aus heisser ammoniakalischer Lösung nach PELOUZE's Verfahren (S. 205) durch Schwefelnatriumlösung, welche dann auch auf Kupfer titrirt sein muss, ausgefällt, die verbrauchten C. C. Normalflüssigkeit notirt, das Schwefelkupfer rasch abfiltrirt und im erkalteten Filtrat das Zink in angegebener Weise gefunden. Bei geringem Kupfergehalt und Anwendung des eisenhaltigen Papiers bedarfs keiner Filtration, weil man die Missfärbung des Papiers doch wahrnehmen kann. Auch läst sich bei einem Kupfergehalt eine Tupfprobe zweckmässig anwenden, indem man diesen nach PELOUZE's Methode ausfällt, die gebrauchten C. C. Normallösung merkt, dann in einer andern Probe Kupfer und Zink zusammen ausscheidet, nach GROLL's Methode (S. 378) das Reactionsende bestimmt und von der ganzen Menge angewandter Normallösung die für Kupfer gefundene abzieht. — Einen grösseren Kupfergehalt fällt man zweckmässig aus schwefel- oder salzsaurer, nicht salpetersaurer Lösung durch Eisen (S. 199) oder Schwefelwasserstoff aus, filtrirt, oxydirt das Eisen im Filtrat durch Erhitzen mit einigen Tropfen Salpetersäure höher und fällt mit dem Ammoniakgemisch.

Mangan fällt bei Zusatz von einigen Tropfen Brom zur ammoniakalischen Flüssigkeit nieder, desgleichen in salzsaurer Lösung bei Zusatz von Quecksilberoxyd und übermangansaurem Kali (S. 234).

STADLER[1]) entfernt einen Mangan- und Bleigehalt dadurch, dass er nach dem Fällen mit Ammoniak vor dem Filtriren eine Lösung von Natronsalpeter zusetzt.

Silber bleibt beim Auflösen in Salzsäure als Chlorsilber zurück und muss abfiltrirt werden.

Blei und Cadmium sind unschädlich, weil deren kohlensaure Salze durch das Ammoniakgemisch gefällt werden.

§. 163. Schmidt's Verfahren der indirecten Zinkbestimmung.[2]) Verfahren. Man digerirt 1—2 Gramm sehr feingepulvertes Probirgut, nachdem Galmei calcinirt und Blende vollständig abgeröstet worden, 20—30 Min. bei einer Temperatur von 40° C. mit einem Ge-

1) B. u. h. Ztg. 1864. S. 300.

2) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 51. S. 257. B. u. h. Ztg. 1851. S. 268.

misch von 3 Thln. Aetzammoniak und 1 Thl. kohlensaurem Ammoniak zur Auflösung des Zinkoxydes, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, trocknet, glüht und wiegt ihn, wo sich dann aus der Differenz der Gehalt an Zinkoxyd in der calcinirten oder gerösteten Substanz ergiebt. Bei reicherem Probirgut erhält man nach diesem Verfahren erträgliche Resultate; Kieselgalmei und ein grösserer Eisengehalt in der geglühten Masse lassen nur eine theilweise Ausziehung des Zinkoxyds durch die Ammoniakflüssigkeit zu.

X. Zinn.

Probirmethoden.

§. 164. Allgemeines. Die zur Untersuchung kommenden zinnhaltigen Erze (Zinnstein, $\ddot{Sn}$ mit 78,7 Sn, Zinnkies $\acute{Cu}^2 \overset{\prime\prime}{Sn} + (\acute{Fe}, \acute{Zn})^2 \overset{\prime\prime}{Sn}$ mit 25—31 Sn und 23—30 Cu) und Hüttenproducte (Gekrätz, Schlacken, Legirungen etc.) können auf trocknem oder nassem Wege untersucht werden, wobei man nicht selten auf Schwierigkeiten stösst. Für Zinnlegirungen (z. B. für die im Wesentlichen aus Zinn und Eisen bestehenden Härtlinge) eignet sich nur der nasse Weg. Zuweilen ist eine Combination des trocknen und nassen Weges zweckmässig.

Auch kommt eine mechanische Waschprobe in besonderen Fällen zur Anwendung.

---

1. Kapitel.

Trockne oder combinirte trockne und nasse Proben.

Theorie der Proben.

§. 165. Allgemeines. Auf trocknem Wege werden nur Substanzen untersucht, welche das Zinn als Oxyd enthalten und es bedarf dann nur eines reducirenden und solvirenden Schmelzens zur Reduction des Zinnoxydes und zur Verschlackung von Erden und fremden Metalloxyden. Allein nur selten gelangt man auf diesem einfachen Wege gleich zum Ziele, indem die Ausführung

der Probe durch nachstehende Ursachen erschwert und complicirter gemacht werden kann:

Erschwerende Umstände.

1) Schwierige Reducirbarkeit und leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxydes. Die Reduction des Zinnoxydes tritt bei starker Rothglühhitze ein, wobei sich ein Theil des Zinnes verflüchtigt und nicht selten beigemengte fremde Metalloxyde (Eisen-, Kupfer-, Wismuth-, Blei-, Antimonoxyd, Arsen-, Wolfram-, Molybdänsäure etc.) reducirt werden und ins Zinn gehen, so dass dessen Menge zu gross wird und ein sprödes Metall entsteht. Selbst bei ganz reinen Erzen bedarfs zur möglichst vollständigen Reduction des leicht verschlackbaren Zinnoxydes, welches sich als Base mit Kieselsäure und als Zinnsäure mit Basen (Alkalien, Kalkerde, Eisenoxydul etc.) leicht verschlackt, einer hohen Schmelztemperatur und der innigen Beimengung einer grösseren Menge Kohle, wodurch die Beschickung strengflüssiger wird und das reducirte Zinn meist in mehreren Körnern erfolgt.

Es scheint aber auch eine besondere Eigenthümlichkeit des Zinnes zu sein, sich nach seiner Reduction selbst bei der leichtflüssigsten Schlacke in Tropfen abzulagern, welche selbst bei unmittelbarer Berührung und hoher Temperatur nur schwer zusammenfliessen, so dass in der Schlacke, selbst in der Kochsalzdecke, sich kleine Zinnkugeln befinden.

Letzterer Uebelstand lässt sich nach Winkler dadurch beseitigen, dass man das reducirte Zinn an eine dem Gewicht nach gekannte Kupfermenge bindet und aus dem Mehrgewicht des Kupfers den Zinngehalt erfährt.

Der Verschlackung wird auch dadurch entgegengewirkt, dass man das Erz erst mit Kohle glüht, um möglichst alles Zinnoxyd zu reduciren, und dann erst das solvirend-reducirende Schmelzen folgen lässt. Schon verschlacktes Zinn lässt sich nur bei hoher Temperatur aus der Schlacke wieder frei machen, weshalb, wenn man nicht vorher mit Kohle glüht, eine angehende Weissglühhitze angewandt werden muss. Die Anwendung des Cyankaliums als Reductions- und Flussmittels gestattet die Ausführung der Probe bei niedrigerer Temperatur und in kürzerer Zeit, wobei sich die Zinnverflüchtigung vermindert.

2) Die Anwesenheit vieler erdiger Beimengungen. Dieselben, meist hoch silicirt, würden zu einer reichlichen Zinnverschlackung beitragen und verlangen vor der Reduction ein Schlämmen des Erzes, z. B. Zinnzwitter. Ist das Zinnoxyd

als Silicat (Zinnschlacken) vorhanden, so muss dasselbe durch Glühen mit Soda oder Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen werden.

3) Die Anwesenheit metallischer Gangarten, und zwar oxydirter (Magneteisenstein, Wolfram, Rutil, Rotheisenstein), geschwefelter (Kupferkies, Schwefelkies, Bleiglanz, Blende, Kupferglanz, Molybdänglanz, Grauspiessglanz), arsenicirter (Arsenkies, Speiskobalt) und metallischer (Wismuth). Damit deren Radicale beim reducirend-solvirenden Schmelzen nicht ins Zinn gehen, müssen sie vorher entfernt werden, was bei oxydischen Beimengungen direct durch Behandlung mit Säuren geschieht, bei den übrigen aber nach vorheriger möglichst vollständiger Abröstung. Kommen mit metallischen Gangarten gleichzeitig viel erdige vor, so muss dem Rösten und der Behandlung mit Säure ein Schlämmen vorangehen.

§. 166. Proben für reine Zinnerze mit wenig erdigen Beimengungen und ohne metallische Gangarten.

Theorie. Dieselben bestehen wie bereits bemerkt, in einem reducirenden und solvirenden Schmelzen, wobei das Erz entweder direct mit den Reductions- und Solvirungsmitteln zum Schmelzen kommt oder zuvor durch Glühen mit Kohle reducirt wird.

Cornische Probe. 1) Cornische Zinnprobe. Man beschickt 1 Unze (circa 28 Gramm) Zinnstein mit nahezu der gleichen Menge magerer Steinkohle (Anthracit) und etwas Borax oder Flussspath und schmilzt jedesmal 2 Proben 20—25 Min. lang mit Koks in 101 Mm. hohen und 76 Mm. weiten Graphittiegeln (S. 86) im Windofen von 0,254 M. Breite, 0,178 M. Länge und 0,381 M. Tiefe bis zum Rost bei 0,254 M. breitem und 0,076 M. hohem Fuchs. Nachdem Alles in Fluss gekommen, rührt man mit einem eisernen Stab um, erhitzt noch 6—8 Min., giesst das Zinn unter Zurückhaltung der Schlacke mittelst eines Holzstabes in eine gusseiserne Form, zerkleint und siebt die aus dem Tiegel genommene, noch kleine Zinnkörner einschliessende Schlacke, verwäscht das Siebfeine auf einer eisernen Schaufel in Wasser (S. 19) und verwiegt den Zinnbarren, die Siebgröbe und das Ausgeschlämmte zusammen.

Um von der Qualität des Zinnes Kenntniss zu erhalten, schmilzt man das Probezinn in einer kleinen eisernen Kelle um, giesst es in Rinnen einer Steinplatte und beurtheilt die Beschaffenheit des Zinnes nach dem Oberflächenansehen. Je krystallinischer

die Oberfläche, je gelber die Farbe und je grösser die Einsenkungen, um so unreiner, spröder ist das Zinn bei mehr oder weniger körnigem Bruche, dagegen rein bei glatter, reiner, glänzender Oberfläche und ohne Körniges im Bruche. Wenngleich man nach dieser Probe bis 10 % Zinn zu wenig ausbringt, so giebt sie doch dem geübten Praktiker Resultate, welche mit den im Grossen erfolgenden wohl vergleichbar sind. Man erfährt durch die Probe den Zinngehalt und ob das erfolgende Zinn zur besten oder minderen Sorte gehören wird und berechnet dann nach dem für die betreffende Zinnsorte geltenden Standard [1]) den Werth des Erzes.

Nach JEANNEL [2]) erkennt man noch $1/_{10000}$ Blei im Zinn, wenn man letzteres mit Salpetersäure behandelt, filtrirt und zum Filtrat einen Krystall von Jodkalium setzt, wo dann in Ammoniak unlösliches gelbes Jodblei gefällt wird.

Deutsche Probe.

2) Deutsche Zinnprobe. Man reibt 1 Probircentner Erz mit 15—20 Pfd. Kohlenstaub innig zusammen, thut das Gemenge in eine Kupfertute, schüttet $2^1/_2$—3 Ctr. schwarzen Fluss oder ein Gemenge von 2 Thln. Potasche (oder wasserfreier Soda) und 1 Thl. Mehl nebst 25 Pfd. Boraxglas hinzu, giebt eine Kochsalzdecke, darauf ein Stückchen Kohle und setzt die bedeckte Tute bei allmäliger Steigerung der Temperatur nach dem Abflammen einer $^3/_4$—1stündigen angehenden Weissglühhitze im Muffel- oder Windofen oder einer $^1/_2$—$^3/_4$stündigen Hitze im Gebläseofen aus. Den behutsam aus dem Ofen genommenen Tiegel lässt man hinreichend erkalten, indem das Zinn längere Zeit flüssig bleibt, und trennt dann den bei gut gerathener Probe unter der farblosen oder grünlichen Schlacke liegenden Zinnkönig von ersterer. Bei reinen Erzen ist der König zinnweiss, dehnbar, blank und folgt, zu feinen Spänen geschnitten, dem Magnete nicht.

Wie bereits bemerkt, erfolgt das Zinn häufig in mehreren Körnern. Sind solche in der Schlacke wahrzunehmen, so müssen sie aus derselben ausgeschlämmt und mit in Rechnung gebracht werden. Man giebt den Zinngehalt bis auf 1 Pfd. an.

Zinnschlacken beschickt man bei geringeren Gehalten mit schwarzem Fluss und Borax, reichere Schlacken auch noch mit Glas.

---

1) B. u. h. Ztg. 1862. S. 261.
2) DINGL., Bd. 178. S. 243.

Modificationen.

Zur Verminderung der Zinnverschlackung trägt es bei, wenn man das mit 1/5 Holzkohlenpulver gemengte Erz in der bedeckten Tute etwa 1/4 Stunde unter der Muffel sehr stark glüht, um das Zinnoxyd zu reduciren, und dann erst beschickt.

WINKLER[1]) mengt zur bessern Ansammlung des Zinnes 1 Ctr. Erz mit 1 Ctr. Kupferoxyd, beschickt das Gemenge, ohne Erz und Flussmittel zu mischen, in der vorhin angegebenen Weise und schmilzt unter der Muffel anfangs bei Rothgluth, zuletzt bei angehender Weissgluth 1 Stunde lang, wo sich dann unter einer grüngefärbten durchsichtigen Schlacke ein weisses sprödes Zinn-Kupferkorn befindet. Von diesem bringt man den Kupfergehalt in Abzug, der in dem angewandten Kupferoxyd enthalten. Im reinen Zustand finden sich in demselben 79,82 % Cu; ist es nicht völlig rein, so bestimmt man zuvor seinen Kupfergehalt, indem man 1 Ctr. Kupferoxyd mit obiger Beschickung in der Tute auf Kupfer verschmilzt. Käufliches Kupferoxyd ergiebt auf diese Weise meist 78,3—78,5 % Cu. Man bringt nach dieser Probe mehr Zinn aus, als ohne Kupferoxydzusatz, und die Könige differiren selten mehr als 30—50 Pfdthle.

Nimmt die Quantität der fremden erdigen und metallischen Beimengungen zu, so müssen der Reduction ein Schlämmen (§. 167) und ein Rösten der Erze bei nachheriger Behandlung mit Säure (§. 168) vorangehen.

LEVOL's Verfahren.

3) LEVOL's Probe.[2]) 2 Grmm. nöthigenfalls gerösteter und mit Salzsäure behandelter Zinnstein werden mit 1/5 Holzkohlenpulver gemengt, in einem Porzellantiegel 1/4 Stunde unter der Muffel stark geglüht, um metallisches Zinn zu erzeugen, dann etwa 1/3 gepulvertes Cyankalium auf die Masse geschüttet und noch 5 Min. erhitzt, wobei das Zinn zu einem Regulus zusammenschmilzt und eine nahezu zinnfreie Schlacke erfolgt. Diese Probe giebt das höchste Ausbringen, weil sich bei der verhältnissmässig niedrigen Temperatur des schmelzenden Cyankaliums weniger Zinn verflüchtigt und Zinnoxyd weniger leicht mit Kieselsäure in Verbindung geht, welche nur durch hohe Temperatur sich wieder aufheben lässt.

Das Cyankalium muss frei von schwefelsaurem Kali sein, weil sich sonst je nach dessen Menge etwas SnS oder SnS^2 bildet, welches in der Schlacke bleibt.[3])

1) B. u. h. Ztg. 1864. S. 17.
2) Polyt. Centr. 1857. S. 466.
3) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 95. S. 503.

§. 167. Proben für Zinnerze mit viel erdigen Beimengungen. Derartige Erze müssen einem Schlämmprozess in Glascylindern (S. 18) oder auf einem Sichertrog (S. 19) unterworfen werden, bevor sie zum reducirenden Schmelzen (S. 382) kommen, wobei man dann je nach dem Gehalt an strengflüssigen Erden mit dem Boraxzusatz bis auf 50 % steigt. Man wendet ein solches Schlämmen auch wohl gleich in der Grube mit Bohrmehl an, um die Abbauwürdigkeit armer Zinnerze (Zinnzwitter) zu erforschen (Sächsische Schlämmprobe) oder in Aufbereitungswerkstätten, um zu finden, wie viel schmelzwürdiges Gut sich aus einem Haufwerk rohen Erzes wird erzielen lassen, wonach dann der Werth des Erzes bestimmt wird (Cornische Waschprobe).

Verfahren.

1) Sächsische Waschprobe. Eine dem Volumen nach genommene Menge Bohrmehl wird in einem Sichertrog auf die S. 19 angegebene Weise geschlämmt.

Sächsische Waschprobe.

2) Cornische Waschprobe[1]) (Vanning). 50 Kil. von verschiedenen Seiten des Haufwerks genommenes Probirgut wird fein gerieben, innig gemengt, davon wieder Probe genommen, diese in feiner gepulvertem Zustande durch ein Sieb geschlagen und getrocknet. Je nachdem das Liefererz (black tin) aus der Aufbereitung in Mehlform (crop tin) oder Schlammform (fine tin) von den Hütten dem Volumen oder Gewichte nach angenommen wird, misst man von dem Probirgut entweder in einem kleinen Cylinder von $\frac{1}{4}$ Noggin = 2,166 Cbzll. = 32,353 C.C. Inhalt eine Probe ab oder nimmt eine Probe von 55—56 Gramm (2 Unz. Avoir-du-poids). Die Probe wird in einer eisernen Schaufel (S. 19) mit Wasser angerührt und derselben einmal eine rotirende Bewegung gegeben, um die leichteren Theile wegzuspülen, dann eine von oben nach unten und von vorn nach hinten gehende und von kleinen Stössen begleitete, damit sich die schwereren Theile nach dem Rande der Schaufel zu an der rechten Seite, die armen Sande sich hinter diesem Absatze festsetzen, während das Unhaltige nach dem entgegengesetzten Rande fortgeschleudert und durch den Stoss theilweise wieder zurückgebracht wird. Nachdem jetzt die Schaufel auf einem Holzblock unter sie festhaltende Haken geschoben, reibt man den reichen Sand (craze) mit einem eisernen Pistill möglichst fein, verwäscht abermals und erhält ein Product (tin witts),

Cornische Waschprobe.

1) B. u. h. Ztg. 1859. S. 358.

welches alles Wolfram, den grössten Theil vorhandenen Arsenkieses, einen grossen Theil Kupfer- und Schwefelkies und wenig Erden enthält. Nach dem Trocknen in der Schaufel über einem Kohlenfeuer röstet man das glänzende Product 15—20 Min. lang auf einem Röstscherben von 0,075 M. Durchmesser, verwäscht wieder, reibt abermals auf, schlämmt, trocknet und wiegt das Angereicherte nach Pennyweights und Grains eines Troypfundes (S. 103) aus. Tabellen, je nachdem die Erzprobe gemessen oder gewogen war abweichend, ergeben dann nach dem gefundenen Gewichte des Ausgeschlämmten, wie viel Centner Liefererz aus 1 Tonne rohem Erz bei der Aufbereitung zu erwarten sind. Man erhält durch diese Waschprobe gegen die Analyse etwa 20 % zu wenig.

Probirmethoden.

§. 168. Proben für Zinnerze mit viel metallischen Gangarten. Unterwirft man den sehr häufig mit metallischen Begleitern (S. 382) vorkommenden Zinnstein einem reducirenden und solvirenden Schmelzen, so erfolgt ein unreines Zinn. Durch passende Combination des trocknen und nassen Weges lassen sich jedoch die metallischen Stoffe hinreichend entfernen, indem man dieselben entweder aus dem rohen Erz durch Königswasser weglöst, wobei das Zinnoxyd nicht angegriffen wird, oder bei Anwesenheit von Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen das Probirgut todt röstet und dann die dabei gebildeten Oxyde durch Salzsäure auszieht. Man giebt letzterem Verfahren den Vorzug, wenn das Erz von Königswasser angreifbaren Zinnkies oder andere Schwefelmetalle enthält, welche beim Behandeln mit Säure Schwefel ausscheiden. Dieser kann dann wieder bei der Reduction störende Schwefelmetalle, namentlich eine Schwefelzinn enthaltende Schlacke erzeugen, wenn man ihn nicht durch Röstung der mit Säure behandelten Substanz entfernt. Wolfram wird von der Säure gar nicht, Zinnsilicat davon nur unvollständig zersetzt, wohl aber, ohne dass Zinnoxyd aufgelöst wird, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, welches auch auf sonstige Metalloxyde, namentlich Eisenoxyd, kräftiger lösend wirkt, als Salzsäure.

Rohes Erz.

1) Behandlung des rohen Erzes mit Königswasser.

Levol's Methode.

a) Levol's Verfahren.[1] 5—20 Grmm. Erz werden kurze Zeit mit kochendem Königswasser behandelt, ausgewaschen,

1) Polyt. Centr. 1857. S. 466.

getrocknet, bei viel ausgeschiedenem Schwefel calcinirt, der Rückstand mit 1—4 Grmm. Holzkohlenpulver in einer Tute im Muffelofen geglüht (S. 384) und mit 1,5 Grmm. Cyankalium geschmolzen (S. 384), oder das durch Glühen mit Kohle reducirte Zinn mittelst Königswassers vollständig ausgezogen, aus der Lösung das Zinn durch reines Zink gefällt und mit Cyankalium zu einem Korn geschmolzen.

Moissenet's Methode.

b) Moissenet's Verfahren.[1]) Man reinigt das arme Erz durch Königswasser, glüht den Rückstand mit Kohle, löst das reducirte Zinn in Salzsäure und fällt aus der Lösung das Zinn durch Zink, welches man in Gestalt eines Knopfes an einem Kupferdraht in die Flüssigkeit hängt. Je nach der Menge des vorhandenen Zinnchlorürs und dem Verhältniss der freien Säure erfolgt das Zinn bald in glänzenden Nadeln, bald schuppig, moosartig oder schwammig mit eingeschlossenem Wasserstoffgas, durch welchen letzteren Zustand die Beendigung der Fällung angezeigt wird. Man nimmt den Zinkknopf aus der Zinnhülle heraus, drückt letztere in einer porzellanen Reibschale mit einem Achatpistill zusammen, trocknet und schmilzt das Zinn bei Zusatz von etwas Stearin zum Korn.

Geröstetes Erz.

2) Rösten des Erzes und Digeriren des Röstgutes mit Salzsäure. 1 Probircentner Erz oder mehr wird mit etwa 20 Pfd. Kohlenstaub gemengt, bis zum Verschwinden jeglichen Geruches und Dampfes geröstet, dann aufgerieben, etwa die Hälfte Kohlenpulver zugemengt und gaar geröstet. Das fein aufgeriebene Röstgut versetzt man in einem kleinen Becherglase mit dem 4—6fachen eisenfreier, farbloser Salzsäure, digerirt fast bei Kochhitze $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde unter öfterem Umschwenken des Glases, giesst dann die gelbgefärbte Säure durch ein Filter, wäscht den Rückstand aus, giebt die Waschwasser ebenfalls aufs Filter, giesst wieder frische Säure zu und wiederholt dies so oft, als dieselbe von aufgelöstem Eisen noch gelb gefärbt wird. Ist dieses nicht mehr der Fall, so decantirt man mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, damit sich demnächst nicht flüchtiges Chlorzinn bildet. Dann trocknet man den Rückstand im Glase und auf dem Filter, verbrennt letzteres und unterwirft beide Rückstände zusammen einem reducirenden und solvirenden Schmelzen wie oben (S. 383). Auf diese Weise entfernt man aus dem Röstgut einen Gehalt

1) B. u. h. Ztg. 1861. S. 170.

an Eisen-, Kupfer-, Antimon-, Wismuth-, Zink-, Bleioxyd, arseniger Säure etc. Bei einem grösseren Wismuthgehalt trübt sich das Waschwasser von basischem Wismuthsalz; man muss dann zuvor mehrmals mit verdünnter Salzsäure decantiren, dann erst mit Wasser.

Das mit dem Zinnoxyd chemisch verbundene Eisen- und Manganoxyd lässt sich durch Salzsäure nicht ausziehen, indess ist in den dunkelsten Zinnsteinen nur so wenig (höchstens 2 %) davon vorhanden, dass sie grösstentheils verschlackt werden. Auch wird silicirtes Zinn ohne und mit Bleigehalt (z. B. Email) von Salzsäure nur unvollständig zersetzt.

Wolfram und Silicate haltendes Erz.

3) Schmelzen des Erzes mit saurem schwefelsauren Kali. Zur Aufschliessung von wolframhaltigen Erzen oder Zinnsilicaten (Schlacken, Emaillen) wird die feingepulverte Substanz, nachdem etwa darin vorhandenes metallisches Zinn (Schlacken) abgesiebt, in die 8—12fache Menge sauren schwefelsauren Kalis vorsichtig eingetragen, welches zuvor in einem Porzellantiegel unter der Muffel geschmolzen ist. Man steigert alsdann die Temperatur so lange, bis keine unveränderten Theile mehr wahrzunehmen sind und das Aufsteigen von Gasblasen nachlässt. Die Schmelze wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgekocht und mit warmem Wasser ausgewaschen, wobei die Basen zersetzter fremder Silicate sich auflösen, während Zinnoxyd, Kieselerde und Wolframsäure zurückbleiben. Letztere wird durch Digestion mit Aetzammoniak oder Aetzkali ausgezogen und der Rückstand in gewöhnlicher Weise (S. 383) reducirt.

Bei einem Bleigehalt des Probirgutes (z. B. Emaille) erfolgt ein bleihaltiges Zinn, aus welchem durch Behandeln mit Salpetersäure Zinnoxyd abgeschieden, dieses ausgewaschen, geglüht und gewogen werden muss (100 Zinnoxyd enthalten 78,616 Zinn), wenn man es nicht durch reducirendes Schmelzen in metallisches Zinn verwandeln will. Im Uebrigen werden Titan- und Wolframverbindungen beim reducirenden und solvirenden Schmelzen verschlackt.

2. Kapitel.

Volumetrische Proben.

§. 169. Allgemeines. Es sind mehrere volumetrische Proben, z. B. von GAULTIER DE CLAUBRY [1]), HART [2]), MÈNE [3]), PENNY [4]), SCHWARZ [5]), STRENG [6]) u. A. empfohlen, welche darauf beruhen, Zinnchlorür durch Oxydationsmittel von bekanntem Titer (Chamäleon, saures chromsaures Kali, Jod in Alkohol etc.) in Chlorid zu verwandeln. Alle diese Methoden geben jedoch ungenaue Resultate in Folge der Unsicherheit des Aequivalentgewichts von Zinn und Chrom, der Unreinheit der Oxydationsmittel, besonders aber des Luftgehaltes und Verdünnungsgrades, der Stärke und Menge der zur Auflösung verwandten Säure und der davon abhängigen verschiedenen Oxydirbarkeit des Zinnchlorürs etc. MULDER [7]) hat ein Verfahren zur Umgehung dieser Fehlerquellen angegeben, dasselbe ist aber umständlich, dagegen erhält man durch die neueren Proben von LÖWENTHAL [8]), STROHMEYER [9]) und LENSSEN [10]) zufriedenstellende Resultate.

Ungenauigkeit der Proben.

§. 170. Titrirmethode von Löwenthal und Strohmeyer. Hat man eine zinnhaltige Flüssigkeit zu untersuchen, so misst man sich zur Probe eine gewisse Menge (5—10 C. C.) ab; festes in Wasser lösliches Zinnsalz kann in einer bestimmten abgewogenen Menge ($^1/_2$—1 Grmm.) direct verwandt werden, während dagegen nicht in Wasser lösliche Substanzen durch Salzsäure in Lösung versetzt, und gelingt dies nicht, zuvor auf passende Weise aufgeschlossen werden. So ist z. B. in Säuren unlöslicher Zinnstein (1—5 Grmm. und mehr), nachdem er zuvor mit Königswasser etwas digerirt, durch Schmelzen mit 3—4 Theilen Soda im Platintiegel aufzuschliessen; auch kann man denselben nach LEVOL's Methode (S. 384) durch Glühen mit Kohle reduciren und das erfolgende metallische Zinn durch Salzsäure ausziehen. Sollte dies schwierig gelingen und müsste

Verfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1847. S. 155.
2) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 62. S. 378.
3) DINGL., Bd. 117. S. 230.
4) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 55. S. 208.
5) SCHWARZ, Massanalyse. 1853. S. 133.
6) POGG., Ann. Bd. 92. S. 62.
7) LIEBIG's Jahresber. 1858. S. 586.
8) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 76. S. 484.
9) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117. S. 261.
10) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 78. S. 200. GRAEGER's Massanalyse. 1866.

Königswasser angewandt werden, so muss aus der königsauren Lösung das Zinn durch Zink ausgefällt und ersteres dann in Salzsäure gelöst werden, weil die nachstehende Probe die Anwesenheit des Zinnes als Chlorür voraussetzt, weshalb sich ein Auflösen im Kohlensäurestrom empfiehlt. Die Zinnchlorürlösung fügt man nun zu einer im Kochen befindlichen Lösung von Eisenchlorid mit freier Salzsäure und lässt noch kurze Zeit kochen, wobei aus dem im Ueberschuss vorhandenen Eisenchlorid das Zinnchlorür eine entsprechende Menge Eisenchlorür reducirt, welches letztere dann, nach gehöriger Verdünnung, in der gelbgefärbten Lösung durch Chamäleonlösung (S. 355) titrirt wird. Der Titer des letzteren wird dadurch bestimmt, dass man 0,2 Grmm. frisch gefälltes Zinn im Kohlensäurestrom im Platintiegel in Salzsäure löst, wie eben angeführt mit Eisenchlorid behandelt und die zu titrirende Chamäleonlösung so lange hinzufügt, bis der letzte Tropfen die Flüssigkeit deutlich färbt.

Erfahrungsmässig braucht man zu dem Eisenchlorür immer mehr Chamäleon, als zu der ursprünglichen Menge Zinnchlorür, von der das Eisenchlorür gebildet wurde. Um in dieser Beziehung eine Correction vorzunehmen, nimmt man eine gleiche Menge Wasser, wie Flüssigkeit zum Hauptversuche, fügt so viel Eisenchloridlösung hinzu, bis die entstandene Färbung der von der eisenchloridhaltigen Zinnflüssigkeit nahezu gleicht, fügt tropfenweise Chamäleonlösung zu, bis wieder nahezu gleiche Färbung entsteht, zieht dann die hierzu verbrauchte Chamäleonmenge von der bei der Hauptprobe gebrauchten ab und berechnet aus dem Rest den Zinngehalt. 2 Aeq. Eisen entsprechen 1 Aeq. Zinn ($Sn\,Cl + Fe^2\,Cl^3 = Sn\,Cl^2 + 2\,Fe\,Cl$).

Eisenhaltige Zinnverbindungen löst man in Salzsäure, fällt das Zinn aus der Lösung während etwa 12 Stunden durch Zink, wäscht das Zinn aus, löst es in Salzsäure und verfährt in angegebener Weise.

XI. Wismuth.

Probirmethoden.

§. 171. Allgemeines. Für die Untersuchung der Wismutherze (gediegen Wismuth, Wismuthglanz, $\overset{'''}{\text{Bi}}$ mit 81,25 Bi, Nickelwismuthglanz, $\overset{'}{\text{Ni}}$ ($\overset{'''}{\text{Ni}}$, $\overset{'''}{\text{Bi}}$) mit 10,4 Bi, 22 Ni und

11,7 Co, Wismuthocker, $\ddot{Bi}$ mit 89,7 Bi) giebt der trockene Weg mehr oder weniger genaue Resultate, während es an guten massanalytischen Methoden ganz fehlt. Gesellen sich zu den eigentlichen Wismutherzen andere Erze, hauptsächlich Kobalt- und Nickelerze, zuweilen Zinn-, Blei- und Kupfererze, so genügt für diese und daraus erfolgte Hüttenproducte entweder der trockene Weg (wismuthhaltige Nickel- und Kobalterze, Kobaltspeisen), oder es muss zur Scheidung des Wismuths von damit bei der Schmelzprobe legirten Metallen (Zinn, Kupfer, Blei, Silber, Antimon, Arsen) der nasse Weg angewandt werden (wismuthhaltiges Blicksilber, Bleistein, Abstrich, Glätte, Testasche etc.).

1. Kapitel.

Trockne Proben.

Auswahl der Probirmethoden.

§. 172. Probirmethoden. Diese können abweichen, je nachdem das Wismuth im gediegenen, oxydirten oder geschwefelten Zustande vorkommt.

A. Proben für gediegen Wismutherz.

Anwendbarkeit.

1) Saigerprobe. Wenngleich diese Probe wegen eines mehr oder weniger grossen Rückhaltes von Wismuthkörnern im Saigerrückstand um so weniger Anspruch auf Genauigkeit zu machen hat, je ärmer das Erz ist, so kann sie doch zweckmässig zur Controle des Saigerprozesses im Grossen dienen.

Verfahren.

Bis 500 Grmm. und mehr haselnussgrosse Erzstücke werden in einen am Boden durchlöcherten Thontiegel gethan, dieser bedeckt in einen zweiten Tiegel zur Aufnahme des ausgesaigerten Wismuths gestellt, die Fugen gut verstrichen, der untere Tiegel bis nahe an seinen Rand mit Asche oder Sand umgeben und der obere Tiegel mit glühenden Kohlen umschüttet, welche man durch ein umgestelltes cylindrisches Eisenblech zusammenhält und mittelst eines kleinen Blasbalges anfacht. Bei anhaltender Rothglühhitze saigert dann das Wismuth aus der strengflüssigeren Gangart aus und gelangt in den unteren Tiegel. Bei zu hoher Temperatur tritt eine Verflüchtigung von Wismuth ein, bei zu niedriger bleibt mehr Metall in den Rückständen, was

auch eintritt, wenn das Erz in zu kleinen Stücken angewandt worden. Tritt bei nicht gut verstrichenen Fugen am Deckel und zwischen oberem und unterem Tiegel Luft zum Erz, so findet eine Oxydation des Wismuths statt. Das aus dem Untersatz genommene und verwogene Wismuth kann dann nach §. 174 auf fremde Metalle untersucht werden.

Schmelzprobe.

2) Schmelzprobe. Dieselbe, auf die unter *B.* angegebene Weise ausgeführt, giebt genauere Resultate, als die Saigerprobe und gestattet die gleichzeitige Mitbestimmung eines an Schwefel oder Sauerstoff gebundenen Wismuthgehaltes.

B. Proben für geschwefelte oder oxydirte Wismuthverbindungen.

Probirmethoden.

Die hierher gehörigen Proben eignen sich für alle Substanzen, in denen Wismuth gediegen, oxydirt, an Tellur gebunden, geschwefelt oder in allen diesen Zuständen zusammen vorkommt. Ein erfolgendes unreines Wismuthkorn muss auf nassem Wege weiter behandelt werden. Die besten Resultate giebt eine nach Art der PLATTNER'schen Löthrohrprobe ausgeführte Wismuthprobe.

Verfahren.

1) Probe mit schwarzem Fluss. Diese wird ähnlich wie eine Harzer Bleiprobe (S. 152) ausgeführt, indem man 1 Probircentner Erz in einer Bleitute mit dem 2—3fachen Potasche und Mehl und 50—100 % Boraxglas mengt, das Ganze mit einer starken Kochsalzdecke versieht und wie bei einer Bleiprobe behandelt, nur eine etwas geringere Hitze giebt, weil Wismuth leichter schmilzt und flüchtiger als Blei ist. Damit eine recht leichtflüssige Schlacke entsteht, giebt man einen bedeutenden Boraxzusatz.

Diese Probe leidet an denselben Mängeln, wie die Harzer Potaschenprobe (S. 154), aber auch eine Röstreductionsprobe mit Potasche und einem grösseren Mehlzusatz giebt zu wenig Wismuth.

Zur Joachimsthaler Schmelzhütte wurden früher die Wismuthproben wie die Bleiproben ausgeführt, gaben aber, namentlich bei sehr armen Erzen, sehr differirende Resultate, was J. WAGNER veranlasste, nachstehende bessere Methode einzuführen:

1 Probirctr. feingeriebenes Erz wird mit 40 Pfd. Soda und 25 Pfd. Eisendrehspänen bei einer Kochsalzdecke geschmolzen. Man erhält höhere und wenig differirende Wismuthgehalte und die Proben mit Soda sind wohlfeiler, als die mit schwarzem Fluss.

Bei einem Antimongehalt röstet man das Erz und, wenn viel Arsen vorhanden, so glüht man das Probirgut zuvor in einer bedeckten Tute. Im Uebrigen bestimmt man in Nickel- und Kobalterzen einen Wismuthgehalt auf die S. 224 angegebene Weise. Tellurwismuth mit 52 – 86,6 Bi giebt bei 1stündigem Schmelzen in mässiger Rothglühhitze mit dem 2fachen geglühten Weinstein in einem lutirten Tiegel seinen Wismuthgehalt ab Wird die Tellurkalium enthaltende Schlacke zerrieben, auf einem Filter mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser ausgelaugt, so scheidet sich aus der dunkelrothen Lösung an der Luft graues Tellur aus.

2) Probe mit Cyankalium Das Probirgut wird nach H. Rose[1]) in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel mit dem 5fachen Cyankalium einige Zeit geschmolzen, worauf man die erfolgenden Metallkörner rasch mit Wasser auswäscht, dieselben mit wässrigem, nicht zu starkem Alkohol trocknet und wägt. Bei nicht vollständiger Zersetzung des Schwefelwismuths bleibt ein schwarzes Pulver zurück und das Schmelzen mit Cyankalium muss wiederholt werden. Schwefelwismuth erfordert längere Zeit zum Schmelzen, als z. B. Wismuthoxyd und basisches Chlorwismuth.

Verfahren.

3) Probe nach Analogie der PLATTNER'schen Löthrohrprobe. 1 Probircentner Erz, bei einem grösseren Arsengehalt nöthigenfalls geglüht, wird mit 25—30 Pfd. dickem Eisendraht und 50—200 Pfd. feinem Silber in feinen Schnitzeln oder Körnern in eine Bleitute gethan, mit dem 2—3fachen Potasche und Mehl und 30—50 Pfd. Boraxglas bedeckt, eine Kochsalzdecke gegeben, auf diese ein Kohlenstückchen gelegt und nach Art einer Bleiprobe (S. 156) im bedeckten Tiegel unter der Muffel geschmolzen. Hierbei wird Schwefelwismuth theils vom Eisen, theils vom Alkali entschwefelt und giebt mit dem Silber eine Legirung, welche, ohne zu spröde zu sein, sich von dem mit Schwefeleisen überzogenen Eisen mit einiger Vorsicht durch den Hammer trennen lässt. Die Legirung lässt sich sogar ausplatten, wenn auf 1 Theil Wismuth 3—4 Theile Silber vorhanden sind. Der nach Abzug des Silbers bleibende Ueberschuss giebt den Wismuthgehalt des Königs an, insofern das Erz nicht selbst einen grösseren Silbergehalt besitzt, der dann besonders bestimmt werden muss. Eine nicht zu grosse Menge

Verfahren.

1) Pogg. Ann. Bd. 91. S. 104.

als Schwefelkupfer vorhandenes Kupfer wird bei dieser Probe verschlackt; ein Antimongehalt muss durch vorheriges Rösten beseitigt werden, ein Bleigehalt sammelt sich zum grössten Theil im Wismuthsilberkorn an. Bei Anwesenheit von Arsen zeigt sich neben dem weissen Wismuthsilber eine graue Speise, durch Hammerschläge davon zu trennen. Substanzen mit einem grösseren Arsengehalt werden vor dem Schmelzen in einer bedeckten Tute geglüht; solche, welche Ni, Co und Cu im oxydirten Zustande enthalten, müssen zuvor in der Tute mit Schwefel oder Arsen geglüht werden.

---

2. Kapitel.

Nasse Proben.

Anwendbarkeit.

§. 173. Allgemeines. Seltener wird der nasse Weg direct für die Wismuthbestimmung in Erzen und Producten angewandt, als zur Ermittlung des Wismuthgehaltes in einem bei Schmelzproben erhaltenen unreinen Wismuthkönige. Die häufigsten Verunreinigungen in demselben sind Blei, Kupfer und Zinn.

§. 174. Probirmethoden.

Ullgren's Methode.

1) Ullgren's Verfahren für Blei-, Kupfer- und Zinn enthaltendes Wismuth [1]) Man erwärmt das zerkleinte spröde Wismuthkorn mit reiner Salpetersäure, filtrirt entstandenes Zinnoxyd ab, wässert dasselbe mit Weingeist aus, trocknet und wiegt. Antimon verhält sich ähnlich wie Zinn. Zum weingeistigen Filtrat fügt man kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse, trennt die ammoniakalische Kupferlösung vom Niederschlage (kohlensaures Wismuth- und Bleioxyd) durch Filtriren, dampft das Filtrat mit etwas Schwefelsäure ab und fällt nach der schwedischen Methode (S. 198) das Kupfer durch Eisen. Die gut ausgesüssten kohlensauren Salze löst man in einem Kolben noch feucht in Essigsäure auf und stellt in die Flüssigkeit einen blanken Bleistreifen so ein, dass derselbe durch die ihn ganz bedeckende Flüssigkeit vor dem Luftzutritt geschützt wird. Das verschlossene Gefäss bleibt einige Stunden zur Fällung des Wismuths durch Blei stehen. Die Reaction ist beendigt, wenn ein in die Flüssigkeit gehaltener blanker Bleistreifen keinen Ueberzug mehr erhält. Man wässert dann das

---

1) Berzelius' Jahresber. Bd. 20. Hft. 2.

Wismuth im Kolben wiederholt durch Decantiren mit gekochtem und wieder erkaltetem Wasser aus, füllt den Kolben ganz mit Wasser, hält über dessen Mündung eine Tassenschale, kippt ersteren um, lässt sich das Wismuth nebst Bleistreifen in die Tassenschale entleeren, zieht den noch theilweise mit Wasser gefüllten Kolben seitlich aus der Schale weg, entfernt alles Wismuth vom Bleistreifen, spült letzteren nochmals ab, trocknet das Wismuth wie bei der schwedischen Kupferprobe (S. 200) rasch bei höchstens 120 ° C. und wiegt. Ein Bleigehalt ergiebt sich schliesslich aus dem Gewichtsverlust des ursprünglich angewandten Königs, nachdem Zinn, Kupfer und Wismuth in Rechnung gekommen.

PATERA's Verfahren.

2) PATERA's Methode[1]) für silber- und wismuthhaltiges Blei (Werkblei). Man löst in verdünnter Salpetersäure, fügt zur Bildung von Chloriden einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu, versetzt die Lösung mit starkem Weingeist, bringt das ausgeschiedene Chlorsilber und Chlorblei auf ein gewogenes Filter, süsst mit Weingeist aus, trocknet und wiegt, treibt dann die Masse auf einer Capelle mit etwas Blei ab und findet so direct das Silber. Dieses wird auf Chlorsilber umgerechnet, dessen Gewicht, von dem des Chlorbleies und Chlorsilbers zusammen abgezogen, das Gewicht des Chlorbleies ergiebt, aus welchem sich der Bleigehalt berechnen lässt. Aus der weingeistigen Lösung fällt man das Wismuth durch kohlensaures Ammoniak, glüht den ausgesüssten und getrockneten Niederschlag und bestimmt das Wismuth als Oxyd. Ein in dem ammoniakalischen Filtrat vorhandener Kupfergehalt kann nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure durch Eisen ausgefällt werden.

Combin. nasser und trockner Weg.

3) Verfahren zur Untersuchung von bleihaltigem Wismuth. Man löst in einem Kolben die ausgeplattete Legirung in verdünnter Salpetersäure, engt mit etwas Schwefelsäure ein, bis dieselbe zu verdampfen beginnt, verdünnt die abgekühlte Masse mit Wasser, filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd ab, süsst aus, trocknet und glüht, wonach sich dann im Sulphat der Bleigehalt berechnen lässt (100 $\dot{Pb}\dddot{S}$ enthalten 68,3 Pb), insofern man ersteres nicht gleich mit Potasche, Mehl und Eisen (S. 156) auf Blei verschmilzt. Aus dem bleifreien Filtrat fällt

1) Bericht über die erste allgem. Versamml d. Berg- u. Hüttenmänner in Wien. Wien 1859. S. 94.

man durch kohlensaures Ammoniak kohlensaures Wismuthoxyd, welches nach dem Aussüssen und Trocknen mit Potasche und Mehl bei einer Kochsalzdecke etwa 1/4 Stunde in der rothglühenden Muffel geschmolzen wird, wobei ein Wismuthkönig erfolgt.

XII. Quecksilber.

Probirmethoden.

§. 175. Allgemeines. Bei den Quecksilberproben auf trocknem Wege wird das Metall verflüchtigt und seine Dämpfe condensirt Je nachdem das Quecksilber schon metallisch oder legirt, als Amalgam, vorhanden (gediegen Quecksilber, zuweilen mit etwas Gold und Silber, natürliche und künstliche Amalgame, Rückstände von der Amalgamation etc.) oder an electronegative Körper gebunden ist (Zinnober, $\acute{H}g$ mit 86,2 Hg, zuweilen im innigen Gemenge mit bituminösen und erdigen Stoffen und dann Lebererz, Corallenerz, Branderz etc. genannt, Hornquecksilber, Hg Cl mit 84,9 Hg, manche Fahlerze $(\acute{C}u, \acute{F}e, \acute{Z}n, \acute{H}g)^4$ $(\dddot{S}b, \dddot{A}s)$ mit 2—15 Hg etc.), bedarfs zur Verflüchtigung des Metalles nur eines Erhitzens ohne alle Zuschläge oder mit solchen (Alkalien, Eisen, Kalk, Glätte), um die electronegativen Bestandtheile (Schwefel, Chlor) zu entfernen. Sehr arme Erze erfordern noch eine Vorbereitung auf nassem Wege.

Die zur Quecksilberbestimmung vorgeschlagenen massanalytischen Methoden sind keiner allgemeinen Anwendung fähig.

1. Kapitel.

Trockne Proben.

Verfahren.

§. 176. Proben für gediegen Quecksilber und Amalgame. Man erhitzt, je nach dem Quecksilbergehalt, 5—10 Grmm. und mehr Probirgut in einer gläsernen oder eisernen Retorte, letztere mit abschraubbarem Hals, anhaltend bis etwas über den Destillationspunct des Quecksilbers (360 ° C.) über Kohlenfeuer oder

im Windofen, so dass das Innere der Retorte vollständig von der Hitze durchdrungen wird. Zur Condensation der entwickelten Quecksilberdämpfe lässt man den Retortenhals so eben in in einem Becherglase befindliches kaltes Wasser tauchen und umwickelt denselben mit einem stets nass zu haltenden Leinwand- oder Papierstreifen, dessen Ende zur Aufsaugung von Wasser in dieses eintaucht. Auch wendet man wohl einen am Retortenhals angebundenen, im Wasser liegenden leinenen Sack als Vorlage an. Hört die Bildung von Quecksilbertröpfchen in der Vorlage auf, so reinigt man den Retortenhals durch Klopfen und Auskehren mit einer Federfahne von anhaftendem Quecksilber, lässt dasselbe zusammenfliessen, was durch Aufkochen mit Wasser oder Zusammenreiben mit etwas Kalkmehl und Wasser befördert wird, thut dasselbe in ein tarirtes Bechergläschen, nimmt mittelst Löschpapiers oder gebrannten Kalkes noch vorhandenes Wasser vollständig weg und wiegt.

Die Destillation des Quecksilbers kann vollständiger in einer Glasröhre nach dem im folgenden Paragraph zu beschreibenden Verfahren von MARCHAND ausgeführt werden.

§. 177. Proben für geschwefelte und chlorirte Quecksilberverbindungen. Zur Bindung des Schwefels im Zinnober wendet man zweckmässiger Alkalien [1]), namentlich Potasche und Mehl oder schwarzen Fluss, dessen Kohlenstoffgehalt die Entschwefelung befördert (S. 126), an, als Aetzkalk oder Eisen, weil letztere zur vollständigen Zerlegung des Zinnobers eine höhere Temperatur erfordern, bei welcher sich leicht Schwefelquecksilber in Substanz sublimirt, wenn man sich nicht eines zweckmässig construirten Apparates bedient. Gewöhnliche Retorten — man wendet zur Destillation entweder thönerne Röhren und Retorten, nöthigenfalls vorher mit einem Glasüberzug versehen, oder gusseiserne thonbeschlagene Retorten mit einem abschraubbaren Halse an, welche letzteren zwar etwas angegriffen werden, aber völlig dicht sind — stehen in dieser Beziehung dem Apparate von ROSE, ERDMANN und MARCHAND nach, welcher die besten Resultate giebt.

Theorie.

Je ärmer die Erze, desto mehr Probirgut muss man nehmen und desto ungenauer fallen die Proben aus. GLOWACKI [2]) hat

Quecksilberverluste.

1) BERTHIER, in KARST. Arch. 1. R. XIX, 256.
2) Ann. d. min. 1 livr. de 1854. p. 31. B. u. h. Ztg. 1854. S. 357.

zur Bestimmung der Quecksilberverluste Mischungen von metallischem Quecksilber und Schwefel gemacht, diese mit Kalk einer Destillation unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten:

Nr.	Quecksilber-Gehalt %	Ausbringen im günstigsten Falle. %	Ausbringen im ungünstigsten Falle. %
1	0,01—0,1	47	0
2	0,1—0,2	59	41
3	0,2—0,5	91	62
4	0,5—6	93	86
5	6—24	98	95
6	24—48	98	96
7	48—86	97	95

Danach sind die Differenzen bei Erzen mit 1—4 % Quecksilber schon sehr gross.

Vorbereitung sehr armer Erze.

Sehr arme Erze werden nach BERTHIER [1]) auf die Weise zweckmässig vorbereitet, dass man 50—100 Grmm. und mehr mit Königswasser digerirt, den Rückstand gut aussüsst, die Flüssigkeit zur Trockne dampft und den Quecksilberchlorid enthaltenden Rückstand einer Destillation unterwirft. Da die Chlorverbindungen des Quecksilbers weit flüchtiger sind, als die Schwefelverbindungen, so bedarf es, um die Sublimation unzersetzten Chlorides zu verhindern, eines innigen Zusammenreibens der Masse mit der 3fachen Menge schwarzen Flusses. Noch wirksamer ist es, beide Substanzen unter Zusatz von Wasser zusammen zu reiben und die Masse dann wieder zu trocknen. Bestand die Gangart hauptsächlich aus Kalk, so zieht man diesen zweckmässig vor der Behandlung mit Königswasser durch mässig starke Essigsäure aus.

Einwirkung flüchtiger Substanzen.

Zur Zerlegung des Zinnobers, welchem andere flüchtige Substanzen, wie Arsen, Schwefelarsen etc. beigemengt sind, bedient sich BERTHIER [2]) der 4—5fachen Menge Bleiglätte. Schon bei mässiger Hitze verflüchtigt sich das Quecksilber vollständig, der daran gebundene Schwefel wird in schweflige Säure

1) Ann. d. min. 4 sér. III, 820. Bgwfd. VII. 430.
2) Ann. d. min. 3 sér. XIX. 706. Bgwfd. V. 127.

verwandelt und Schwefelarsen giebt mit der Glätte eine schlackige Masse. Damit die Retorte vor beendigter Operation nicht von der Bleiglätte zerfressen wird, muss man sie nur allmälig und mässig erhitzen. Quecksilberchlorid wird von Bleiglätte nicht verändert und verflüchtigt sich beim Erhitzen unzersetzt. Bei Zusatz von Kohle reducirt sich das Chlorid nur zu sich ebenfalls sublimirendem Chlorür, so dass das beste Mittel zur Zerlegung der Quecksilberchloride schwarzer Fluss ist.

Das bei der Destillation erfolgende Quecksilber kann geringe Mengen von Blei, Wismuth, Zink, Zinn, Quecksilberoxyd etc. enthalten, welche nur durch Anwendung chemischer Mittel zu beseitigen sind.

Probirmethoden.

Folgende Probirmethoden können zur Anwendung kommen:

Destilliren in Röhren.

1) Verfahren von Rose[1]), Erdmann und Marchand.[2]) Nach Art einer organischen Analyse bringt man an das hintere zugeschmolzene Ende einer 44 Cm. langen und 15 Mm. weiten Röhre von schwerschmelzigem Glase eine etwa 5 Cm. lange Magnesitlage, davor eine Schicht wasserfreien Aetzkalk, dann das innige Gemenge von Erz mit überschüssigem gebrannten Kalk, davor Kalk, mit welchem man den Mischungsmörser ausgerieben hat, davor reinen Kalk und zu vorderst einen losen Asbestpfropf. Die am offenen Ende in einem stumpfen Winkel gebogene und zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre taucht mit dieser eben in in einem Kolben enthaltenes Wasser. Beim allmäligen Erhitzen der Röhre von hinten nach vorn durch glühende Kohlen in einem organischen Verbrennungsofen entwickeln sich Quecksilberdämpfe, welche sich theils im gebogenen Röhrenende, theils im Wasser condensiren. Nach beendigtem Prozess schneidet man ersteres ab, spült darin haftendes Quecksilber in den Kolben, schüttelt dessen Inhalt um, lässt einige Zeit stehen, giesst das klare Wasser ab, schüttet das Quecksilber in einen gewogenen Porzellantiegel, nimmt noch vorhandenes Wasser mit Löschpapier weg und trocknet nöthigenfalls noch unter einer Glocke über Schwefelsäure. Die aus dem Magnesit entwickelte Kohlensäure verhütet eine Oxydation des Quecksilbers.

Dieses Verfahren giebt die genauesten Resultate.

1) Pogg., Ann. Bd. 110. S. 546.

2) Erdm., J. f. pr. Chem. Bd. 31. S. 385.

Destilliren in Retorten.

2) Gewöhnliche Destillirmethode. Je nach der Reichhaltigkeit des Erzes werden 125—1500 Gramm Erz mit der Hälfte oder dem gleichen Gewicht schwarzen Fluss innig gemengt, in eine dichte Thon- oder besser gusseiserne, aussen thonbeschlagene Retorte mit abschraubbarem Hals gethan, mit schwarzem Fluss bedeckt, der Hals mittelst einer Federfahne gereinigt und die Retorte in eine mässige Rothgluth über einer geeigneten Feuerung (S. 66) versetzt, nachdem eine Vorlage in der S. 397 angegebenen Weise angebracht. Es müssen nicht blos Boden und Seitenwände, sondern auch der obere Theil der Retorte genügend erwärmt werden.

Das weitere Verfahren ist ganz, wie S. 397 angegeben.

Bei gerathenen Proben stimmen Probe und Gegenprobe überein, und es befindet sich im Hals der Retorte kein unzersetzter Zinnober, was auf die Anwendung einer richtigen, nicht zu hohen Temperatur deutet. Insofern man durch vorsichtiges Arbeiten mechanische Versuche vermieden und dichte Retorten angewandt hat, können die erhaltenen Resultate sehr wohl zur Werthbestimmung eines Erzes und zur Controle des Hüttenprozesses dienen.

Wegen unvollständigerer Zersetzung des Zinnobers durch Kalk (½—gleiches Gewicht) oder Eisenfeile (25—50 %) bei der erforderlichen starken Rothglühhitze bis angehenden Weissglühhitze (S. 397) fallen die Resultate bei diesen Zuschlägen leicht ungenauer aus.

Destilliren in Oefen.

3) Verfahren zu Idria.[1]) Von jeder Erzpost werden 8 Proben genommen, jede zu 1 Probircentner (¼ Pfd. Civilgewicht) mit 2—3 Löffeln gepulvertem Kalk beschickt und in 8 eisernen Retorten eines Galeerenofens (Taf. VII. Fig. 143—145) erhitzt, nachdem die Vorlagen angefügt und die Zwischenräume sorgfältig lutirt. Die dem Feuerungsraum und Fuchse näher gelegenen Röhren geben erfahrungsmässig ein geringeres Ausbringen, als die mittleren Röhren, weshalb man erstere gar nicht beschickt.

Sobald die leeren Röhren stark rothglühen, sieht man den Prozess als beendigt an. Das aus den nicht gekühlten Vorlagen ausgegossene Quecksilber wird von jeder Probe gewogen

1) Ann. d. min. 1 livr. de 1854. S. 31. B. u. h. Ztg. 1854. S. 394.

und von allen 8 Proben der Durchschnitt genommen, wo man den wahren Gehalt annähernd erfährt.

---

2. Kapitel.

Nasse Proben.

§. 178. Allgemeines. Es sind eine Anzahl massanalytischer Methoden, z. B. von LIEBIG[1]), STRENG[2]), HEMPEL[3]), F. MOHR[4]), SCHEERER[5]), PERSONNE[6]) u. A. vorgeschlagen, welche zum Theil wohl genaue Resultate geben, aber zum Theil complicirt und meist einer allgemeinen Anwendung nicht fähig sind, indem sie die Abwesenheit gewisser Substanzen voraussetzen.

Werth der volumetr. Methoden.

Am einfachsten sind noch die Methoden von MOHR und SCHEERER.

§. 179. Massanalytische Methoden.

1) MOHR's Verfahren. Man versetzt das Quecksilber in Chloridlösung und fügt eine alkalische Lösung von Eisenoxydulsalz hinzu, wo dann das Chlorid in Chlorür verwandelt wird und ein Theil des Eisenoxyduls in Oxyd übergeht ($2\ Hg\,Cl + 2\ Fe\,Cl = Hg^2\,Cl + Fe^2\,Cl^3$). Der Rest des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon zurücktitrirt.

MOHR's Methode.

Salpetersäure darf nicht anwesend sein, sondern muss durch Eindampfen der Flüssigkeit mit Salzsäure zur Trockne ausgetrieben werden.

2) SCHEERER's Methode. Die Quecksilberoxydul enthaltende Lösung wird verdünnt, gelinde erwärmt und unter starkem Schütteln in Zwischenräumen titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron so lange hinzugetröpfelt, bis kein brauner Niederschlag von Quecksilbersulphür mehr entsteht, welcher sich rasch absetzt ($\dot{\mathrm{Hg}}\,\ddot{\ddot{\mathrm{N}}} + \dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{S}} = \acute{\mathrm{Hg}} + \dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}} + \ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$). Bei 12,4 Gramm Natronsalz ($\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{S}} + 5\,\mathrm{aq.}$) im Liter Lösung entsprechen

SCHEERER's Methode.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85. S. 289. 307.
2) POGG. Ann. Bd. 92. S. 73.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 110. S. 176.
4) MOHR, Titrirmethode. 1862. S. 199.
5) Dess. Lehrb. d. Chemie, I. 511.
6) DINGL., Bd. 169. S. 202.

10 C. C. der letzteren mit 0,124 Grm. Salz 0,208 Grm. Quecksilberoxydul = 0,200 Grm. Quecksilber.

Es müssen bei dieser Probe Metalle abwesend sein, welche aus einer Lösung durch unterschwefligsaures Natron ebenfalls geschwefelt werden würden (Blei, Kupfer, Silber, Gold, Antimon, Arsen etc.).

XIII. Antimon.

Antimonerze.

§. 180. Allgemeines. Das hauptsächlichste Antimonerz ist das Grauspiessglanzerz, $\overset{'''}{\text{Sb}}$ mit 71,4 Sb; in neuerer Zeit kommen jedoch auch Antimonblüthe $\ddot{\text{Sb}}$ mit 83,37 Sb und Rothspiessglanzerz $\ddot{\text{Sb}}\ \overset{'''}{\text{Sb}}^2$ mit 75,05 Sb zur Verhüttung.

Probirmethoden.

Die Antimonproben bezwecken entweder die Bestimmung des metallischen Antimons (Regulus antimonii) in einem geschwefelten oder oxydirten Erze oder den Gehalt an Schwefelantimon (Antimonium crudum) in dem Grauspiessglanzerz, beide auf trocknem Wege. Es werden dabei um mehrere Procente ungenaue Resultate erhalten, welche indess zur Controle des grossen Betriebes meist dienen können.

Zur genauen Antimonbestimmung in Erzen und Hüttenproducten muss der gewichtsanalytische nasse Weg gewählt werden. Die massanalytische Bestimmung des Antimons [z. B. mittelst Jodlösung[1]) und nach SCHNEIDER's[2]) Verfahren] befriedigt nicht.

---

1. Kapitel.

Proben auf Antimonium crudum.

Saigerprobe.

§. 181. Saigerprobe. Man saigert das schon bei mässiger Rothglühhitze schmelzende Schwefelantimon aus den strengflüssigeren Gangarten in ganz derselben Weise aus, wie beim Aus-

1) MOHR, Titrirmethode. 1862. S. 261.
2) POGG. Ann Bd 110. S. 634.

schmelzen des Wismuthes aus seinen Erzen (S. 391) angegeben ist, indem man zur Probe bis 500 Gramm und mehr Erz in haselnuss- bis wallnussgrossen Stücken anwendet.

Das in höheren Temperaturen flüchtige, im Untersatz angesammelte Antimonium crudum zeigt ein strahlig-krystallinisches Gefüge.

Die Rückstände können noch 10—12 % Antimon in Gestalt von Schwefelmetall und bei nicht gehörigem Luftabschluss von Oxyd und Oxysulphuret enthalten.

Indirecte Probe.

§. 182. Indirecte Probe. Bei in Säuren unlöslichen Gangarten digerirt man 1—2 Gramm sehr feingepulvertes Erz mit Salzsäure, bis unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff alles Schwefelantimon aufgelöst ist, filtrirt, wäscht mit durch Salzsäure oder Weinsteinsäure stark angesäuertem Wasser aus, trocknet das Filter und glüht den Rückstand, wo sich aus der Differenz der Gehalt an Schwefelantimon ergiebt, aus welchem sich der an metallischem Antimon berechnen lässt. Bei einem Bleigehalt des Erzes kann Chlorblei im Rückstande bleiben, wenn nicht hinreichend ausgewaschen wird.

---

2. Kapitel.

Proben auf metallisches Antimon.

Werth der Probirmethoden.

§. 183. Allgemeines. Sämmtliche Proben sind mit Mängeln behaftet, welche ihren Grund theils in der Flüchtigkeit, theils in der Verschlackbarkeit des Antimons als Oxyd und Schwefelmetall haben. Antimonoxyd mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen, treibt die Kohlensäure aus, beim Behandeln der Masse mit Wasser bleibt alkalifreies Oxyd zurück; schmilzt man das Antimonoxyd mit Alkalihydraten, so kann die Schmelze in Wasser völlig in Lösung gebracht werden. Wird Schwefelantimon zur Entschwefelung mit alkalischen Substanzen (Potasche, Soda, schwarzem Fluss) zusammengeschmolzen (S. 129), so scheidet sich unter Bildung von Schwefelalkali und schwefelsaurem Alkali zwar metallisches Antimon ab, aber durch das Schwefelalkali wird Schwefelantimon als Schwefelsalz in der Schlacke mehr zurückgehalten, als z. B. Schwefelblei (S. 154).

Durch einen Eisenzusatz lässt sich zwar das Schwefelsalz zerlegen und der grösste Theil des Antimons abscheiden, allein

letzteres nimmt einen Ueberschuss des Eisens als Antimoneisen auf und das Gewicht des Antimons wird zu hoch gefunden. Ausserdem geht ein Gehalt des Erzes an Blei, Kupfer und Arsen zum grössten Theil ins Antimon.

Um den wirklichen Antimongehalt ungefähr zu ermitteln, muss der Antimonkönig gepulvert, mit Salpetersäure digerirt, das gebildete Antimonoxyd nach dem Verdünnen der Flüssigkeit abfiltrirt, ausgesüsst, getrocknet, mit dem Filter in einem Bleischerben geglüht und durch das 3fache schwarzen Fluss reducirt werden. Die fremden Metalle bleiben im Filtrat. Bei diesem Verfahren findet allerdings auch ein Antimonverlust durch nicht völlige Unlöslichkeit des Antimonoxydes in Salpetersäure und durch die Verschlackbarkeit des Antimonoxydes beim Schmelzen statt. Es kann aber auch ein Bleigehalt beim Antimonoxyd bleiben.

§. 184. Niederschlagsproben für geschwefelte Substanzen. Dieselben geben stets ein eisenhaltiges Korn, welches auf die oben angegebene Weise behandelt wird. Es kommen zur Anwendung:

Pr. m. schwarz. Fluss u. Eisen.

1) Probe mit schwarzem Fluss und Eisen. Man schmilzt das Gemenge von 1 Probircentner Erz, 2—3 Ctr. schwarzem Fluss oder Potasche und Mehl, bis 42 Pfd. rostfreier Eisenfeile und, je nach der Strengflüssigkeit vorhandener Erden, bis 25 Pfd. Borax ähnlich wie eine Bleiprobe, nur mit einer stärkeren Kochsalzdecke und in nicht ganz so starker Hitze etwa $^3/_4$ Stunden lang im Muffel- oder Windofen, lässt erkalten und entschlackt den spröden, etwas Eisen und Kalium enthaltenden König vorsichtig, wo man dann aus reinem Schwefelantimon nach dieser Probe etwa 66—68% ausbringt. Wird mehr als obige Menge Eisen genommen, so dass mehr, als zur Bildung von Einfachschwefeleisen ($\acute{F}e$) davon vorhanden, so kann das Ausbringen auf 78—80% in Folge von Eisenaufnahme steigen.

Pr. m. Blutlaugensalz.

2) LEVOL's Probe mit Blutlaugensalz und Cyankalium.[1]) Das Gemenge von 1 Ctr. Erz mit 2 Ctr. entwässertem Blutlaugensalz wird mit $^1/_2$ Ctr. Cyankalium bedeckt und in einem Thontiegel etwa $^1/_4$ Stunde lang einer niedrigen Temperatur (Kirschrothgluth) ausgesetzt. Wegen der verminderten Antimonverflüchtigung bei dieser niedrigen Temperatur und durch die vollständigere Ausscheidung des Metalles durch das aus dem

1) B. u. h. Ztg. 1856. S. 319.

Blutlaugensalz frei gewordene höchst fein vertheilte Eisen steigt das Ausbringen bis auf 72%, der König enthält aber immer 2—3% Eisen.

§. 185. Reductionsprobe. Diese kommt meist nur für oxydische Erze in Anwendung, seltener für geschwefelte, nachdem sie abgeröstet worden, weil die Röstung grosse Schwierigkeiten darbietet. Bei der Leichtschmelzigkeit des Schwefelantimons tritt leicht schon bei ganz niedriger Rösttemperatur Sinterung ein und es bilden sich Oxysulphurete, deren Gehalt an Schwefelmetall beim reducirenden Schmelzen grossentheils unter Bildung von Schwefelsalz verschlackt wird. Die Hitze darf namentlich zu Anfang die braune Rothgluth kaum erreichen und man muss, ohne Kohlezusatz, das Röstgut mit einem Thon- oder Glasstabe fortwährend umrühren, wo dann, wenn sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, ein schwefelsäurefreies lockeres, weiss- oder gelblichgraues Pulver von Antimonoxyd zurückbleibt.

Anwendbarkeit.

Rösten.

1 Probircentner Erz wird mit der doppelten Menge schwarzem Fluss oder Potasche und Mehl bei Zusatz einer passenden Menge Borax unter einer starken Kochsalzdecke in einer Bleitute nach dem Abflammen 20—30 Min. unter der Muffel geschmolzen.

Red. Schmelzen.

Aus reinem Schwefelantimon bringt man, wenn dasselbe vorsichtig abgeröstet, 64—65% Antimon aus.

XIV. Arsen.

§. 186. Allgemeines. Zur Darstellung der Arsenikalien (Fliegenstein oder metallisches Arsen, arsenige Säure oder weisses Arsenglas und Arsensulphuride oder gelbe Arsengläser) verwendet man hauptsächlich Scherbenkobalt As, Arsenkies $\overset{\prime\prime}{Fe} + Fe\,As$ mit 46,0 As und 19,6 S, und Arsenikalkies $Fe^4\,As^3$ mit 66,8 As, zuweilen arsenhaltige Nickel-, Kobalt- und Zinnerze zur Gewinnung von arseniger Säure.

Arsenikalien.

Durch dokimastische Proben soll die Qualität oder Quantität der aus den genannten Erzen darstellbaren obigen Arsenikalien ermittelt werden.

Dokimast. Proben.

1. Kapitel.

Proben auf metallisches Arsen.

Zweck der Proben

§. 187. Allgemeines. Man will entweder untersuchen, wie viel Arsen aus einem vorliegenden Erz oder Product technisch zu gewinnen ist (Sublimirprobe) oder wie viel Arsen das Probirgut überall enthält (analytische Probe).

Theorie.

§. 188. Sublimirprobe. Dieselbe beruht darauf, dass metallisches Arsen sich bei etwa 180° C. verflüchtigt und je nach dem Grade der Abkühlung in zweierlei Aggregatzuständen condensiren lässt. Man erhält dasselbe als fast weisses, stark metallisch glänzendes, schuppig krystallinisches und zusammenhängendes, an der Luft nur wenig oxydirbares Sublimat (Fliegenstein), wenn in der minder geräumigen Vorlage eine nur wenig niedrigere Temperatur vorhanden ist, als sie der Arsendampf mitbringt. Dagegen erfolgt die dunkelgraue, krystallinisch-pulverförmige, leicht oxydirbare Modification (grauer Arsenik), wenn der Arsendampf mit andern erhitzten Gasen in die kühlere Vorlage gelangt. Das erstere Product ist meist nur Handelswaare, letzteres wird auf den Hüttenwerken selbst weiter verbraucht, z. B. zur Darstellung von weissen und gefärbten Arsengläsern.

Manche Arsenerze entlassen beim blossen Glühen unter Luftabschluss ihren Arsengehalt ganz (Arsenkies, $\overset{''}{Fe} + Fe\,As = 2\,\overset{'}{Fe} + As$) oder nur theilweise (Arsenikalkies $Fe^4 As^3 = Fe^4 As + 2\,As$); bei sauerstoffhaltigen (arsenige Säure) bedarfs eines Zusatzes von Kohle, bei schwefelhaltigen eines solchen von Potasche oder Soda.

Verfahren.

Bis 300 Gramm und mehr Probirgut bringt man an das geschlossene Ende einer Thonröhre; bei Vorhandensein von arseniger Säure mengt man 16—20% Kohlenpulver ein und bringt noch eine Lage davon vor das Gemenge. Anwesende Schwefelverbindungen erfordern einen Zusatz von etwas Potasche oder Aetzkalk zur Bindung des Schwefels, dessen Menge durch einige Vorversuche in der Weise zu ermitteln ist, dass man so lange damit steigt, als sich noch Schwefelarsen neben dem metallischen Arsen sublimirt. Arsenkies giebt z. B. beim Erhitzen unter Luftabschluss anfangs ein rothes Sublimat von Schwefelarsen, dann nur von Arsen.

Nachdem in das offene Röhrenende ein spiralförmig aufgewundenes Eisenblech eingesteckt und eine lose lutirte Bleitute als Vorlage angebracht worden, erhitzt man die Röhre in einem Windofen 1—1½ Stunden lang allmälig bis zur Rothgluth. Dabei condensirt sich das ausgetriebene Arsen grösstentheils an dem Eisenblech, wovon es durch Aufrollen desselben sich ablöst, zum Theil aber auch in der Bleitute. Dasselbe wird gewogen, wobei Probe und Gegenprobe stimmen müssen.

Man bringt aus Arsenkies und Arsenikalkies im Grossen sowohl, wie bei der Probe nicht den stöchiometrisch berechneten Arsengehalt aus. Bei Anwendung von arseniger Säure als Rohmaterial sublimirt auch diese bei einer 185° C. übersteigenden Temperatur.

Analytische Probe.

§. 189. Analytische Probe. Zur Bestimmung des gesammten Arsengehaltes in einem Probirgut glüht man ½—1 Gramm mit dem 4—5fachen Kalisalpeter und dem 1½fachen calcinirter Soda in einem zur Hälfte angefüllten Porzellantiegel bei starker Rothgluth, laugt die arsensaures Kali-Natron enthaltende Schmelze mit heissem Wasser vollständig aus, dampft, wenn sich bei Zusatz von Salpetersäure Kieselsäure ausscheiden sollte, zur Trockne, weicht in Wasser auf, filtrirt die Kieselsäure ab, setzt zum Filtrat Ammoniak im Ueberschuss, wodurch dasselbe nicht getrübt werden darf, dann eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, welche so viel Salmiak enthält, dass sie durch Ammoniak nicht mehr getrübt wird. Es scheidet sich dann nach 12stündigem Stehen in der Kälte arsensaure Ammoniakmagnesia, ($\dot{M}g^2$, $\dot{N}H^4$) $\ddot{\bar{A}}s + 12$ aq., aus, welche man abfiltrirt, mit einer kalten Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Ammoniak so lange auswäscht, bis das mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzte Waschwasser nur noch ein ganz geringes Opalisiren zeigt. Der Niederschlag wird hierauf getrocknet, vom Papier getrennt, welches man gesondert verbrennt, und in einem Porzellantiegel im Muffelofen anfangs, so lange Ammoniak entweicht, gelinde geglüht, wo dann, ohne eine Reduction der Arsensäure durch das entweichende Ammoniak fürchten zu müssen, arsensaure Magnesia $\dot{M}g^2 \ddot{\bar{A}}s$ mit 73,6% Arsensäure oder 48,04% Arsen entsteht.

Bei dieser Probe bleiben die schweren Metalle und die alkalischen Erden im Rückstande von der Schmelze; nur Phos-

phorsäure beeinträchtigt das Resultat, indem dieselbe eine analoge Magnesiaverbindung, wie die Arsensäure, giebt.

2. Kapitel.

Proben auf arsenige Säure.

Zweck der Proben.

§. 190. **Allgemeines.** Es kommt seltener vor, einen Rohstoff auf die daraus auszubringende Menge von arseniger Säure durch eine combinirte Röstung und Sublimation zu prüfen, als den Gehalt an reiner arseniger Säure in einer unreinen Säure nachzuweisen (Methoden auf nassem Wege).

Verfahren.

§. 191. **Röstsublimirprobe.** Man thut etwa 2—5 Grm. des Probirgutes an die eine offene Seite einer schwerschmelzigen Glasröhre, welche über einer Feuerung etwas ansteigend liegt, lässt deren anderes niedergebogenes Ende in eine grosse mehrhalsige Glasflasche ragen und verbindet diese mit Aspirator (Wasserflasche mit Heber), welcher Luft durch die Röhre saugt. Entsteht in letzterer kein Sublimat von arseniger Säure mehr, so treibt man das weisse Sublimat durch Hitze in den gekrümmten Theil der Röhre, schneidet diesen ab, entfernt mittelst einer Federfahne die arsenige Säure daraus und wiegt sie gemeinschaftlich mit der in der Glasflaschenvorlage befindlichen.

Soll die Bestimmung genauer stattfinden, so ermittelt man nach S. 407 den Gesammtgehalt an Arsen im Probirgut, röstet dasselbe in ähnlicher Weise, wie im Grossen, ab und bestimmt den im Rückstande gebliebenen Arsengehalt. Aus der Differenz lässt sich dann die Menge der gewinnbaren arsenigen Säure berechnen.

Analytische Proben.

§. 192. **Analytische Proben.** Unreine arsenige Säure kann man, wenn man nicht eine Sublimirprobe in einer einseitig geschlossenen Glasröhre in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, vornehmen will, auf ihren Gehalt an reiner arseniger Säure prüfen durch

Auslaugeprobe.

1) eine Auslaugeprobe. Man kocht das Probirgut mit der 20fachen Menge Wasser mehrere Stunden wiederholt unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, filtrirt, wiegt den un-

löslichen getrockneten Rückstand und findet die arsenige Säure aus der Differenz.

Gewichts-analyt. Probe.

2) eine gewichtsanalytische Probe. Man löst das Probirgut in einem geräumigen Kolben unter Anwendung von Wärme in Salzsäure, fügt von Zeit zu Zeit kleine Portionen chlorsaures Kali zu, bis die Flüssigkeit stark nach chloriger Säure riecht, lässt sie in gelinder Wärme bis fast zum Verschwinden des Geruches stehn, fällt die gebildete Arsensäure durch Ammoniak, schwefelsaure Magnesia und Salmiak (S. 407) und berechnet aus der gefundenen Arsensäure die arsenige Säure.

Volumetr. Probe.

3) eine volumetrische Probe. Von den empfohlenen Methoden lässt sich die nachstehende von F. Mohr am einfachsten bei genauen Resultaten anwenden, welche darauf beruht, die arsenige Säure durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalte bei einem Ueberschusse von doppelt kohlensaurem Natron in Arsensäure überzuführen. Man wendet eine Lösung von Jod in Jodkalium, deren freies Jod Stärkekleister bläut, an. Setzt man nun zu einer Lösung der an Alkalien gebundenen arsenigen Säure Stärkekleister und Jodlösung, so bildet sich unter Wasserzersetzung Arsensäure und Jodwasserstoff, welcher sich mit dem Natron in Jodnatrium umsetzt und den Kleister nicht färbt, so bald aber alle arsenige Säure in Arsensäure umgewandelt, bläut das jetzt frei auftretende Jod den Kleister und dies ist das Reactionsende.

Zur Herstellung der titrirten Jodlösung löst man 5 Gramm reines trocknes Jod in concentrirter Jodkaliumlösung und verdünnt diese bis zu 1 Liter; dann werden 2,5 Gramm reine trockne arsenige Säure mit der doppelten Menge von zweifach kohlensaurem Natron unter Kochen in Wasser zur klaren Flüssigkeit gelöst und diese unter starkem Umschütteln bis zu 500 C. C. verdünnt, so dass im Liter Flüssigkeit 5 Grm. arsenige Säure vorhanden sind. 20 C. C. der letzteren werden nun in ein Becherglas gethan, ein nahezu gleiches Volumen einer kalt gesättigten Lösung von gereinigtem doppelt kohlensauren Natron nebst etwas Stärkekleister hinzugefügt und unter stetem Umrühren so lange Jodlösung aus einer Stopfbürette allmälig eintröpfeln gelassen, bis sich die Flüssigkeit bleibend blau färbt. Die verbrauchte Anzahl C. C. Jodlösung entspricht alsdann 0,1 Gramm arseniger Säure.

Bei der Hauptprobe löst man etwa so viel Probirgut, dass dasselbe an 0,1 Gramm arsenige Säure enthält, in 20 C. C.

einer gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron, giebt Stärkekleister hinzu und lässt bis zu eintretender Bläuung Jodlösung zutröpfeln. Aus dem verbrauchten Volum derselben lässt sich dann der Gehalt an arseniger Säure berechnen.

---

3. Kapitel.

Proben auf Arsensulphuride.

Verschiedene Arsensulphuride.

§. 193. Allgemeines. Als technisch nutzbare Arsensulphuride (farbige Arsengläser) werden auf den Arsenhütten Realgar (rothes Schwefelarsen, Sandarach, Rubinschwefel, Arsenrubin), $\overset{\prime\prime}{A}s$ mit 70,15 As, und Rauschgelb (gelbes Schwefelarsen, Operment, Auripigment), $\overset{\prime\prime\prime}{A}s$ mit 61,04 As, dargestellt, und zwar ersterer durch Erhitzen von Arsen (Arsenkies) und Schwefel (Schwefelkies, Schwefel) abgebenden Substanzen und Umschmelzen des ungleichmässig gefärbten Sublimates, letzteres durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure und Schwefel oder durch Sublimiren eines aus diesen Stoffen hergestellten Gemenges ($2\,\bar{A}s + 9\,S = 2\,\overset{\prime\prime\prime}{\bar{A}}s + 3\,\ddot{S}$).

Zweck der Proben.

Es bezwecken nun die dokimastischen Proben entweder die Ermittlung der darstellbaren Menge von Arsensulphurid aus vorliegenden Rohmaterialien oder die Ausmittlung desjenigen Beschickungsverhältnisses, bei welchem die schönste Farbe des Productes oder eine im Handel verlangte bestimmte Farbennüance erhalten wird.

Volumetr. Probe.

Zur Ermittlung des Arsengehaltes in Schwefelarsen, welches z. B. durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhalten ist, schlägt GRAEGER[1]) nachstehendes volumetrisches Verfahren vor: Man fügt zu dem Schwefelarsen reines einfach kohlensaures Natron, setzt Wasser bis zu 100 C. C. Verdünnung hinzu, nimmt von der trüben gelblichen Lösung 10 C. C., verdünnt weiter mit Wasser, giebt einen Zusatz von klarer Stärkelösung und fügt titrirte Jodlösung hinzu, bis sich erstere bläut. Während Schwefelarsen durch Jod allein nicht vollständig zer-

1) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 96. S. 261. — GRAEGER, Massanalyse. 1866. S. 77.

legt wird, geschieht dies bei Anwesenheit von kohlensaurem Natron, indem $As\,S + 5\,J + 5\,\dot{H} = \ddot{\dot{A}}s + 5\,HJ + S$ geben und die entstandene Arsensäure vom kohlensauren Natron aufgenommen wird. Die Reaction verläuft demnach ganz so, wie bei der arsenigen Säure (S. 409). Das kohlensaure Natron darf für sich nicht auf Jod wirken und dem Schwefelarsen nicht die geringste Menge Schwefelwasserstoff anhängen.

Eigenschaften des Realgars.

§. 194. Realgarproben. Realgar von schönster Farbe ist morgenroth, ins Hyacinthrothe und Bräunliche übergehend, von pomeranzgelbem Strich und durchscheinend.

Darstellung des Realgars.

Soll Realgar durch Erhitzen von Arsen- und Schwefelkies dargestellt werden, so muss man der stöchiometrischen Rechnung zufolge auf 130,4 Thle. Schwefelkies 152,1 Thle. Arsenkies für 100 Thle. Realgar nehmen, denn Schwefelkies giebt, während die Hüttenanlagen nur 15—18 % liefern, 23 % Schwefel beim Erhitzen unter Luftabschluss ($7\,\overset{''}{Fe} = \overset{''}{Fe} + 6\,\overset{'}{Fe} + 6\,S$), Arsenkies höchstens 46 % Arsen ($\overset{''}{Fe} + Fe\,As = 2\,\overset{'}{Fe} + As$). Bei zweifelhafter Beschaffenheit der Rohmaterialien muss man dieselben für sich sublimiren, um dann je nach dem Ausfalle die gemeinschaftlich der Sublimation zu unterwerfenden Mengenverhältnisse berechnen zu können. Man weicht im Grossen nicht sehr wesentlich von dem stöchiometrischen Verhältniss ab, indem man gewöhnlich von beiden Rohmaterialien gleiche Theile nimmt. Die Darstellung des Realgars geschieht niemals aus arseniger Säure, weil diese sich theilweise mit sublimirt und den Realgar für seine technische Verwendung (Reduction des Indigos, Hagelgiesserei) untauglicher macht.

Probirverfahren.

Das Erhitzen der Beschickung (20—30 Gramm und mehr) geschieht in einer einseitig geschlossenen Glasröhre, ähnlich wie bei arseniger Säure (S. 408). Fällt das Sublimat ungleichmässig in der Farbe aus, so schmilzt man dasselbe bei Luftabschluss und gelinder Hitze in einem Porzellantiegel um und beurtheilt dann die Farbe.

Durch Zusatz von Schwefel bei diesem Umschmelzen oder von Arsen oder arsenreicherem Sulphid kann man die im Handel verlangten Farbentöne hervorbringen. Schwefel macht dunkle Farbentöne heller.

Realgar ist leichtflüssiger, als Rauschgelb und dieses wieder

leichtflüssiger, als arsenige Säure. Realgar verdampft schon unter der Glühhitze.

Eigenschaften des Rauschgelbs.

§. 195. Rauschgelbproben. Das Rauschgelb ist von citronen- bis pomeranzgelber Farbe und besteht künstlich bereitet aus einem Gemenge von Schwefelarsen und arseniger Säure. Schmilzt man Schwefel und arsenige Säure nach dem stöchiometrischen Verhältnisse zusammen (73 : 100), so entstehen weit weniger schöne Farben, als bei geringerem Schwefelzusatz. Gewöhnlich wendet man auf 100 arsenige Säure 14—17 Schwefel an; schon einige Procent Schwefel bringen eine gelbe Farbe hervor. LAMPADIUS fand im künstlichen Rauschgelb 6—10,5, GUIBOURT bis 94% arsenige Säure.

Probirverfahren.

Man schmilzt arsenige Säure und Schwefel (10—20 Grm.) in einem Glaskolben bei allmälig steigender Temperatur zusammen, bis eine Sublimation beginnt, oder man erzeugt, wie bei Realgar, in einer Glasröhre ein Sublimat.

XV. Schwefel.

Zweck der Proben.

§. 196. Allgemeines. Bei Untersuchung von Erzen (Schwefelerden, Schwefelkies $\overset{\prime\prime}{Fe}$ mit 53,33 S, Kupferkies $\overset{\prime}{\bar{Cu}}\ \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$ mit 34,89 S) und Hüttenproducten kommt es entweder darauf an, den ganzen oder nur den im Grossen ausbringbaren Schwefelgehalt zu bestimmen oder zu ermitteln, wie viel wirkliches Schwefeleisen oder Lech ein kiesiges Erz giebt.

Theorie.

§. 197. Sublimirprobe auf den im Grossen ausbringbaren Schwefelgehalt (Destillationsprobe). Diese Probe beruht darauf, dass in Erzen (Schwefelerden) vorkommender freier Schwefel über 440° C. hinaus verdampft und sich je nach dem Grade der Abkühlung im flüssigen oder festen Zustande auffangen lässt. Höhere Schwefelungsstufen geben bei Luftabschluss ebenfalls einen Theil ihres Schwefels ab, aber erst bei höherer Temperatur, so Schwefelkies an 23% ($7\ \overset{\prime\prime}{Fe} = \overset{\prime}{Fe}{}^6\ \overset{\prime\prime}{Fe} + 6\,S$), Kupferkies an 9% ($\overset{\prime}{\bar{Cu}}\ \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}} = \overset{\prime}{\bar{Cu}}\ \overset{\prime}{Fe}{}^2 + S$). Die Hütten bringen aus Schwefelkies gewöhnlich nur 15—18% Schwefel aus, weil die Entfernung von mehr zu viel Brennmaterial kostet.

Bei Schwefelerden, Gemengen von gediegen Schwefel mit erdigen Substanzen, muss man von einer richtig genommenen Durchschnittsprobe eine grössere Menge (etwa 1 Kilogr.) anwenden, weil die nicht zu vermeidenden Verluste, welche von der Menge des Probirguts fast unabhängig sind, bei grösserer Abwage relativ geringer werden. Man erhitzt das Erz im Windofen in einer thönernen dichten Retorte, deren etwa 15 Cm. lang hervorragender Hals mit einem eben in Wasser tauchenden geneigten Porzellanrohr gut lutirt ist, allmälig bis zur starken Rothgluth, wo sich dann die Schwefeldämpfe im Porzellanrohr condensiren und der Schwefel in die Wasserschale fliesst.

Probirverfahren für Schwefelerden.

Entlässt das den Schmelzpunct des Schwefels übersteigende Rohr bei hinreichender Temperatur der Retorte keinen Schwefel mehr, so nimmt man dasselbe weg, erwärmt es und lässt den Schwefel aus demselben ins Wasser fliessen. Der aus letzterem genommene Schwefel wird getrocknet und gewogen.

Von Schwefelkies, welcher homogener als Schwefelerden zu sein pflegt, nimmt man etwa 2 Gramm und erhitzt dieselben nach Anthon[1]) im grobgepulverten Zustande in einer etwa 30—40 Cm. langen und 13—15 Mm. weiten einseitig geschlossenen Glasröhre, nachdem zur Vermeidung der Luftcirculation im Innern in das offene Ende in etwa 7 Cm. Entfernung von dem Erz eine ebenfalls an dem einen Ende zugeschmolzene engere Röhre eingesteckt ist.

Probirverfahren für Schwefelkies.

Hört die Sublimation von Schwefel auf, so schneidet man das Röhrenende mit dem Sublimat ab, wiegt dasselbe, verflüchtigt den Schwefel, wiegt das Röhrenstück abermals und findet aus der Differenz den Schwefelgehalt.

§. 198. Massanalytische Proben zur Ermittlung des ganzen Schwefelgehaltes. Diese kann z. B. erwünscht sein zur Beurtheilung des Röstgrades eines Schwefelmetalles (Zinkblende, Bleiglanz etc.), des Schwefelgehaltes in einem rohen Brennmaterial oder in Asche, der Anwendbarkeit eines Schwefelkieses zur Schwefelsäurebereitung, indem man zunächst den Schwefelgehalt des Rohmaterials bestimmt, dieses soweit abröstet, als es im Grossen zu geschehen pflegt und dann den Schwefelrückhalt im Röstgut ermittelt, u. drgl. m. Soll in einem Röstgut der Gehalt an unzersetzten Schwefelmetallen und schwefelsauren Salzen nach-

Zweck der Proben.

1) Dingl., Bd. 161. S. 115.

gewiesen werden, so kann man sich des S. 373 angegebenen Verfahrens bedienen.

Theorie der Titrirmethoden.

Die nachstehenden massanalytischen Methoden beruhen darauf, den Schwefel auf nassem (RICQLÈS Verfahren) oder trocknem Wege in Schwefelsäure zu verwandeln und diese durch titrirte Chlorbariumlösung zu bestimmen (Verfahren in Freiberg und zu Lend, Methoden von ANTHON und RICQLÈS) oder einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron durch die gebildete Schwefelsäure theilweise zu sättigen und das übrig bleibende kohlensaure Natron zu titriren (PELOUZE's Verfahren). WILDENSTEIN erhöht die Genauigkeit der ersteren Probe durch Zurücktitriren des überschüssig zugesetzten Chlorbariums durch chromsaures Kali.

Man kann auch den gewichtsanalytischen Weg anwenden, indem man das Probirgut mit Königswasser anhaltend digerirt und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium niederschlägt oder das Probirgut, z. B. schwefelkieshaltige Steinkohlen, Asche etc. mit dem 8fachen Salpeter, dem 4fachen Soda und dem 16fachen Kochsalz schmilzt, das gebildete schwefelsaure Salz mit kochendem Wasser auslaugt, filtrirt, das Filtrat zur Abscheidung von Kieselsäure zur Trockne dampft, etwas Salzsäure und Wasser zusetzt, filtrirt und im Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbarium präcipitirt. Bei letzterem Verfahren erhält man auch die Schwefelsäure in etwa vorhandenem Gyps oder Schwerspath mit.

Freiberger Verfahren.

1) Freiberger Verfahren.[1]) Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in gerösteten Bleierzen etc. wird 1 Gramm möglichst fein geriebenes Probirgut mit 2 Gramm reinem Salpeter in einer Porzellanschale zusammengerieben und in einem Schälchen von starkem Eisenblech von etwa 25 Cm. Tiefe und 55 Cm. oberem Durchmesser auf einen Ansiede- oder Röstscherben gesetzt, welchen man in der nicht zu stark rothglühenden Muffel erhitzt. Nachdem die Masse nach 5—8 Min. ruhig geworden, nimmt man das Schälchen aus dem Ofen, weicht die erkaltete Masse mit heissem Wasser auf, filtrirt in ein kleines Becherglas, wäscht den Rückstand mit möglichst wenig Wasser aus, fügt allmälig einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu, treibt durch Erhitzen auf dem Sandbade die salpetrige Säure aus und lässt zu der heissen, möglichst concentrirten Lösung titrirte

1) PLATTNER, metallurg. Röstprozesse. 1856. S. 378.

Chlorbariumlösung aus einer in $1/4$ C. C. getheilten Bürette allmälig zutröpfeln, wobei man nach dem jedesmaligen Zusetzen und Umrühren dem Niederschlage Zeit zum Absetzen lässt. Erscheint bei neuem Zusatze keine weisse Trübung mehr, so ist die Reaction beendigt. Man kann mehrere solcher Proben in etwa 2 Stunden Zeit anfertigen. Die Normalflüssigkeit enthält in 1 C. C. 0,152 Grm. reines Chlorbarium, welche 0,050 Grm. Schwefelsäure oder 0,020 Grm. Schwefel ausfällen, so dass 1 verbrauchtes C. C. Lösung 5% Schwefelsäure und 2% Schwefel entspricht.

Ein ähnliches Verfahren wird für Kiese zu Lend[1]) im Salzburgschen angewandt.

Anthon's Methode.

2) Anthon's Verfahren.[2]) 1—2 Grm. feingepulverter Kies etc werden mit 4—5 Thln. Kalisalpeter und $1^1/_2$ Thln. calcinirter Soda in einem Porzellantiegel oder Glaskolben bei dunkler Rothglühhitze geschmolzen, 15—20 Min. lang die Masse noch im Glühen erhalten, nach dem Erkalten mit heissem Wasser extrahirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die Schwefelsäure mittelst Chlorbariumlösung titrirt.

Zur Bestimmung eines anwesenden Arsengehaltes filtrirt man den schwefelsauren Baryt ab und fällt aus dem sauren Filtrat durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsen, welches in einer verstöpselten Flasche 10—20 St. stehen bleibt, dann filtrirt, gewaschen, getrocknet und aus seinem Gewicht annähernd der Arsengehalt gefunden wird, indem 100 Schwefelarsen 48,3 Arsen geben.

In dem Rückstand vom Schmelzen und Auslaugen kann man nach dem Auflösen in Salzsäure das Eisen durch Ammoniak fällen und in der ammoniakalischen Lösung einen Kupfergehalt nachweisen (S. 210).

Ricqlès' Verfahren.

3) Ricqlès' Methode.[3]) Ein Gemenge von 1 Gramm Probirgut mit 4 Gramm chlorsaurem Kali wird tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, die Lösung filtrirt, auf 20 C. C. verdünnt und mit Chlorbariumlösung titrirt, welche in 1 Liter 38,15 Grm. reines Chlorbarium enthält, die 5 Grm. Schwefel ausfällen. Jedes C. C. Lösung entspricht dann $5/_{1000} = 1/_2$%

1) Oestr. Ztschr. 1862. S. 306.
2) Dingl., Bd. 161. S. 115.
3) B. u. h. Ztg. 1862. S. 117.

Schwefel. Die Reaction ist beendigt, wenn ein Tropfen der Probeflüssigkeit mit Schwefelsäure eine leise Trübung giebt.

WILDENSTEIN's Verf.

4) WILDENSTEIN's Methode.[1] Man fällt die schwefelsäurehaltige, auf 45—55 C. C. verdünnte saure Lösung mit titrirter Chlorbariumlösung, bis ein geringer Ueberschuss von letzterer vorhanden, kocht ½—1 Min., indem man die Lösung vorher mit kohlensäurefreiem Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt, und fügt eine titrirte Lösung von neutralem chromsauren Kali immer in Quantitäten von nur ½ C. C. zur Fällung der überschüssigen Baryterde so lange zu, bis die Flüssigkeit eine deutlich gelbe Farbe zeigt, wenn man sie umschwenkt und einige Zeit klären lässt. Dann tröpfelt man wieder einige Tropfen Chlorbariumlösung bis zur Entfärbung hinzu, indem man dem entstehenden Niederschlag zum Absetzen jedesmal Zeit lässt oder einige Tropfen abfiltrirt. 1 C. C. Chlorbariumlösung fällt zweckmässig 0,015 Grm. Schwefelsäure und 1 C. C. Chromlösung entspricht 0,01 Grm. Schwefelsäure.

PELOUZE's Verfahren.

5) PELOUZE's Methode.[2] Man erhitzt 1 Grm. Kies etc. mit 5 Grm. reinem trocknen kohlensauren Natron, 7 Grm. chlorsaurem Kali und 5 Grm. geglühtem Chlornatrium in einem eisernen Löffel allmälig, versetzt das Gemenge noch 8—10 Min. in Rothgluth, laugt die Schmelze aus und bestimmt in dem Filtrat mit Normalschwefelsäure den Theil des von der beim Schmelzen gebildeten Schwefelsäure nicht gesättigten kohlensauren Natrons, wo sich dann durch Rechnung der Schwefelgehalt finden lässt. Von gerösteten Erzen nimmt man 5 Grm. und schmilzt mit 5 Grm. kohlensaurem Natron und 5 Grm. chlorsaurem Kali. Es lassen sich in 30—40 Min. mehrere Proben anstellen, bei welchen das Reactionsende deutlicher, als bei der Fällung mit Chlorbarium hervortritt.

Probe auf Schwefelmetalle.

§. 199. Probe auf Schwefelmetalle (Rohstein- oder Lechprobe). Dieselbe bezweckt die Ermittlung der Schwefelmetalle in einem Röstgute oder die Menge Einfachschwefeleisen (Lech), welche ein von erdigen und auch metallischen Beimengungen begleiteter Schwefelkies als wirksamen Bestandtheil bei Hüttenprozessen zu geben vermag. Man benutzt den Schwefelkies z. B. als Zuschlag bei der Gold- und Silberroharbeit, um aus armen Erzen

1) B. u. h. Ztg. 1863. S. 6.
2) Polyt. Centr. 1862. Nr. 1.

den Gold- und Silbergehalt in dem gebildeten Stein (Einfachschwefeleisen) anzureichern, bei oxydischen oder zu stark gerösteten Kupfererzen zur Schwefelung des Kupfers, bei Röstprozessen zur Bildung von Schwefelsäure (Amalgamation, AUGUSTIN's und ZIERVOGEL's Entsilberungsmethode) etc.

Aus der Beschaffenheit des bei der Lechprobe erhaltenen Steines kann auf die An- oder Abwesenheit gewisser metallischer Beimengungen geschlossen werden.

Probirmethoden.

Man wendet seltener eine mechanische Probe, als eine chemische auf trocknem Wege (Lechprobe) an.

Lechprobe.

1) Lechprobe. Man thut 1 Probirctnr. Erz mit 10 Pfund Kolophonium gemengt in eine Bleitute, darauf 2—3 Ctr. Borax und 1—2 Ctr. metallfreies Glas (sehr saure Erze erhalten auch wohl noch einen Zusatz von Kalkstein oder Flussspath), bedeckt das Ganze mit einer starken Lage Kochsalz, legt auf dasselbe ein Stückchen Holzkohle, um eine stark reducirende Atmosphäre zu erzeugen, erhitzt die bedeckte Tute im Windofen oder unter der Muffel anfangs allmälig und setzt sie nach dem Abflammen einer 30—45 Min. langen Gelbrothglühhitze aus. Nimmt man statt einer Bleitute (Taf. VI. Fig. 81) einen Bleischerben (Taf. VI. Fig. 93), so läuft man Gefahr, dass sich Schwefeleisen oxydirt und dessen Eisengehalt verschlackt wird.

Bei diesem Schmelzen gehen höhere Schwefelungsstufen oder höher arsenicirte Metalle in niedrigere Schwefel- und Arsenverbindungen über und schmelzen zu einem mehr oder weniger speisigen Lechkönig zusammen, dessen Beschaffenheit nach den fremden metallischen Beimengungen sich richtet. Die erdigen Bestandtheile im Röstgute werden durch Borax und Glas verschlackt und der Kolophoniumzusatz soll dazu dienen, etwa vorhandene schwefelsaure Salze in Schwefelmetalle überzuführen.

Bei gut gerathener langsam erstarrter Probe befindet sich über dem spröden König eine davon leicht zu trennende völlig geflossene, leicht zerspringende, glasige, von Metalloxyden gefärbte Schlacke, darüber rein weisses oder röthlich (von Mangan), grün oder blau (von Kupfer) gefärbtes Kochsalz.

Der König wird gewogen, zerschlagen und aus seinem Bruchansehn auf die An- oder Abwesenheit fremder Metalle geschlossen, welche auf den Werth des Erzes wesentlich influiren. [1])

1) Oestr. Ztschr. 1857. S. 135.

Ein reiner, nur aus Schwefeleisen bestehender König hat einen feinkörnigen Bruch mit speisgelber Farbe und zerfällt an der Luft in kurzer Zeit (zuweilen schon nach 1/4 Stunde) in Folge eines vom Borax herrührenden Gehaltes an Schwefelnatrium, welches in Aetznatron, schwefelsaures Natron und Schwefelwasserstoffgas übergeht.

Kupferkies erzeugt eine messinggelbe Farbe bei rasch entstehenden Anlauffarben und wirkt günstig, indem er eine bessere Separation des Leches von der Schlacke bewirkt und bei der Roharbeit zur vollständigeren Ansammlung des Silbers beiträgt; dagegen hält bei der Entsilberung eines solchen Leches durch Blei das Kupfer mehr Silber zurück. Kupferglanz ertheilt dem Stein eine blaugraue Farbe, feines Korn und grosse Sprödigkeit. Schwefelblei bringt weissgraue Farbe und einen mehr oder weniger blättrigen Bruch hervor; dasselbe ist ein ausgezeichnetes Extractionsmittel für Silber und Gold. Bei gerösteten Erzen scheidet sich ein Bleigehalt mit dem Leche metallisch aus, in welchem Falle man zuerst das Gewicht beider bestimmt, dann den spröden Lech vom Blei trennt und dieses für sich wiegt. Zinkblende erschwert wegen ihrer Strengflüssigkeit die Bildung des Leches und dessen Ausscheidung sehr und macht den König auf dem Bruche strahlig oder blättrig, halbmetallisch glänzend, schwarzgrau, wenig oder gar nicht an der Luft zerfallend. Bei bedeutendem Blendegehalt zeigt sich selbst bei viel Boraxzusatz und Anwendung sehr hoher Schmelztemperatur ein Gemenge von Lech und Schlacke und nur ein kleines eckiges oder gar kein abgesondertes Rohsteinkorn. Ein Zusatz von metallischem Kupfer, als Draht oder Feilspäne, welcher demnächst wieder in Abzug gebracht werden muss, begünstigt die Ausscheidung eines blendigen Leches. Zu Przibram[1]) beschickt man z. B. 50 Pfd. blendiger Schwefelkiese mit 100 Pfd. Borax und 20 Pfd. Fensterglas, indem man 2/3 dieses Gemenges und 4 Pfd. Kohlenstaub mit der Probe mengt, das noch vorhandene Drittel darüber streut, dann eine Kochsalzdecke und ein Stückchen Holzkohle oder eine Steinkohlen- oder Kokspulverschicht obenauf giebt; geröstete Erze erhalten 1/2—1 Pfd., rohe Erze bis 2 Pfd. Kupferzusatz. Man schmilzt nach dem Abflammen 30—35 Min. Zinkblende ist die schädlichste Beimengung, sie erschwert im Grossen die Lechbildung und die

1) Rittinger's Erfahr. 1857. S. 33.

Ansammlung des Silbers und Goldes im Lech, giebt Ansätze und Ofenbrüche, vermindert das specifische Gewicht des Steins, in Folge dessen derselbe sich schwieriger von der Schlacke trennt etc. Arsenmetalle machen den Bruch feinkörnig und weissgrau, die Könige zerfallen erst nach mehreren Tagen. Bei vorwaltenden Schwefelungen entsteht ein speisiger Stein, bei vorwaltendem Arsengehalt eine Speise oder steinige Speise; sind beide in nahezu gleichen Mengen vorhanden, so finden sich getrennte Lagen von Stein- und Speise. Ein Arsengehalt verlängert die Hüttenprozesse und giebt Veranlassung zu grösserer Gold- und Silberverflüchtigung. Antimon verhält sich ähnlich wie Arsen.

Mechanische Probe.

2) Anthon's mechanische Probe auf Schwefelkies.[1]) In eine 15 Cm. lange und 10–12 Mm weite Glasröhre thut man ½ Loth sehr feingepulverten reinen Schwefelkies von 4,9—5 spec. Gew., schüttelt stark, bis er sich nicht mehr setzt, und bringt im Niveau seiner Oberfläche am Glase einen Theilstrich an. Nachdem der Inhalt der Röhre ausgeschüttet, füllt man in dieselbe ½ Loth feines Quarzpulver, rüttelt und bezeichnet den Stand abermals mit einem Feilstrich. Theilt man nun den Zwischenraum zwischen beiden Strichen in 50 Theile, so entspricht jeder 2 % Schwefelkies in einer feingeriebenen und in die Röhre gethanen Probe.

XVI. Mangan.

Technische Verwendung der Manganverbindungen.

§. 200. Allgemeines. Das metallische Mangan hat keine technische Nutzung, sondern nur dessen Oxyde und Oxydhydrate (Braunsteine) finden technische Verwendung zur Darstellung von Chlor und Sauerstoff und gehen deshalb die dokimastischen Methoden darauf hinaus, den Werth der Braunsteine nach der Menge von diesen Gasen zu be-

1) Dingl., Bd. 161. S. 115.

stimmen, welche die verschiedenen Erzsorten beim Behandeln mit Säuren zu entwickeln vermögen.

Zuweilen interessirt es den Hüttenmann, namentlich den Eisenhüttenmann, den z. B. auf die Schlackenbildung (S. 24) wesentlich influirenden Mangangehalt in Erzen etc. zu kennen; es muss dann aber zur Bestimmung desselben meist eine chemische Analyse auf nassem Wege angestellt werden, insofern eine einfachere Massanalyse nicht zum Ziele führt. Nach Art der Kobalttitrirprobe (S. 234) lässt sich neben Eisenoxyd, Nickel und Zink ein Mangangehalt durch Quecksilberoxyd und Chamäleonlösung bestimmen, wenn man das Mangan als Chlorür oder schwefelsaures Oxydulsalz in Lösung bringt.[1])

Fast $^9/_{10}$ der ganzen Braunsteinproduction wird zur Chlor- und Chlorkalkbereitung, namentlich zum Bleichen der Baumwolle verwandt, während das übrige $^1/_{10}$ in Glashütten zum Färben und Entfärben des Glases, zum Malen auf Porzellan und Fayance, zur Töpferglasur etc. dient. Bei Anwendung des Braunsteins zur Glasbereitung spielt der Oxydationszustand des Mangans eine minder wichtige Rolle, als die Qualität und Quantität der fremden Beimengungen, z. B. von Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Kupferoxyd. Während man früher die entfärbende Wirkung des Braunsteins auf von Eisenoxydul grün gefärbtes Glas dahin erklärte, dass das Eisenoxydul dadurch in farbloses, resp. schwachgrün färbendes Eisenoxyd übergeführt werde, so soll nach neueren Untersuchungen die violette Manganfarbe die Complementärfarbe des dunkelgrünen Eisenoxydulglases in Hellgrün oder Farblos bilden.[2])

Handelswerth d. Braunsteine.

Der Handelswerth eines Braunsteines (welcher früher wohl nur nach dem äussern Ansehen festgesetzt wurde, wobei natürlich der krystallinische Stein die Hauptrolle spielte und häufig Irrungen vorkamen) hängt ab:

Sauerstoff- u. Chlormenge.

1) von der verwendbaren Sauerstoffmenge, welche derselbe beim Behandeln mit Schwefelsäure giebt ($\ddot{Mn} + \dddot{S} = \dot{Mn}\dddot{S} + O$ = 18,3 % O) oder der Chlormenge, welche beim Erwärmen des Braunsteins mit Salzsäure ($\ddot{Mn} + 2\,ClH = Mn\,Cl + 2\dot{H} + Gl$ = 81,2 % Cl) oder mit Kochsalz und Schwefelsäure ($\ddot{Mn} + Na\,Cl + 2\,\dddot{S}H = \dot{Mn}\dddot{S} + \dot{Na}\dddot{S} + 2\dot{H} + Cl$ = 81,2 % Cl) sich entwickelt. Es lässt sich aus einem Braunstein

1) Winkler, in Fresenius' Ztschr. III. 421.

2) Polyt. Centr. 1857. S. 580.

nur diejenige Sauerstoffmenge gewinnen, welche mehr darin enthalten ist, als dem Manganoxydul zukommt. 1 Aeq. dieses verwendbaren Sauerstoffs entspricht 1 Aeq. Mangansuperoxyd im Erze. Da Mangansuperoxyd ($\ddot{\mathrm{Mn}}$) von allen Braunsteinerzen die grösste Menge Sauerstoff und Chlor entwickelt, so giebt man zur Werthbestimmung eines Braunsteins gewöhnlich dessen Gehalt nach Procenten Mangansuperoxyd an, welchem sie hinsichtlich ihrer Sauerstoff- oder Chlorentwicklungsfähigkeit entspricht. Es ergeben nun die verschiedenen reinen Braunsteinerze in dieser Beziehung nachstehende Resultate:

Gehalt der Braunsteinsorten.

P y r o l u s i t oder W e i c h m a n g a n e r z, $\ddot{\mathrm{Mn}}$, giebt 18 % O, 81,2 % Cl und 100 % $\ddot{\mathrm{Mn}}$; B r a u n i t, $\dddot{\mathrm{Mn}}$ (nach RAMMELSBERG $\dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{Si}} + 3\,\dddot{\mathrm{Mn}} = \left.\begin{matrix} {}^7/_8\ \mathrm{Mn}^2 \\ {}^1/_8\ \mathrm{Si} \end{matrix}\right\} \mathrm{O}^3$) 10 % O, 45,1 % Cl und 55,5 $\ddot{\mathrm{Mn}}$; M a n g a n i t oder G r a u m a n g a n e r z, $\dddot{\mathrm{Mn}}\dot{\mathrm{H}}$, 9 % O, 45,6 % Cl und 50 % $\ddot{\mathrm{Mn}}$; V a r v i c i t, $\ddot{\mathrm{Mn}} + \dddot{\mathrm{Mn}}\,\dot{\mathrm{H}}$, 13,8 % O, 62,2 % Cl und 76,6 % $\ddot{\mathrm{Mn}}$; H a u s m a n n i t, $\dot{\mathrm{Mn}}\,\dddot{\mathrm{Mn}}$ oder $\dot{\mathrm{Mn}}^2\ddot{\mathrm{Mn}}$, 6,8 % O, 30,6 % Cl und 37,7 % $\ddot{\mathrm{Mn}}$; P s i l o m e l a n oder H a r t m a n g a n e r z, $(\dot{\mathrm{Mn}}, \dot{\mathrm{Ba}}, \dot{\mathrm{K}})\,\ddot{\mathrm{Mn}}^2 + \dot{\mathrm{H}}$, von variabler Zusammensetzung; W a d, Zersetzungsproduct und Gemenge anderer Manganerze, zuweilen Gemenge von Manganoxydhydrat mit Eisenoxydhydrat, in den mulmigen Varietäten am manganärmsten.

Braunsteine von bekannteren Vorkommnissen[1]) haben nachstehende Procent-Gehalte an Mangansuperoxyd: L a i s a[2]) im Grossherzogthum Hessen-Darmstadt: Stückerze von der Klaubarbeit 65—70, Wascherze 55—60; G i e s s e n[3]): Stückerze 70—95, Mulm 70—80, Wascherze 65—80, Durchschnitt aller Sorten (40—90 %) 62 %; N a s s a u[4]): Stückerze erster Classe 60—80, zweiter Classe 60—62, dritter Classe 50—52, grobe Graupen in drei Sorten mit resp. 67, 56 und 50, feine Graupen in zwei Sorten mit resp. 60, und 48, Kläre in zwei Sorten mit resp. 62 und 40—42 %, Durchschnittsgehalt 50—60 %; Sorten unter 50 % sind zur Chlorbereitung wenig gangbar und werden wohl als manganhaltige Brauneisensteine zur Roheisendarstellung verkauft; I l f e l d[5]) am Harze: Sorte 1, 2 und 3 resp. 71, 60,8 und 36,5, Graben-

1) ZERRENNER, die Manganerz-Bergbaue. Freiberg 1861.

2) ZERRENNER c. l. S. 7.

3) ZERRENNER c. l. S. 25. — TASCHE, Berg-, Hütten- u. Salinenwesen des Grossh. Hessen. 1858. S. 30. — ETTLING, in den Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 43. S. 2. — ODERNHEIMER, das Berg- u. Hüttenwesen im Herzogth. Nassau. Wiesbaden 1865. Bd. 1 S. 217.

4) ZERRENNER, ibid. S. 34. — ODERNHEIMER c. l. 1865. Bd. 1. S. 205, 415, 456.

5) ZERRENNER c. l. p. 98. — KERL, in B. u. h. Ztg. 1853. S. 148.

schlieg 51, Kehrherdschlieg 44,2 %; Elbingerode am Harz[1]) 60 %; Thüringen[2]) 70—80, höchstens 85 %; Huelva in Spanien[3]) 70—75 %.

Einfluss fremder Beimengungen.

2) Von den fremden Beimengungen der Qualität und Quantität nach. Von den durch die zur Zerlegung der Braunsteine angewandte Säure nicht zersetzbaren Substanzen (Quarz, Schwerspath, Thon) wird der Werth des Braunsteins durch deren Gewicht und den Raum, den sie während des Transportes und im Entwicklungsgefässe nutzlos einnehmen, herabgedrückt; noch schädlicher wirken aber in dieser Beziehung Substanzen, welche gleichzeitig von der Säure angegriffen werden (Kalk, Eisenoxyd) und einen unnützen Verbrauch davon herbeiführen. Auch die Grösse und Dichtigkeit der Stücke, sowie die Constitution des reinen Manganerzes (sein Oxydationszustand) kann einen verschiedenen Säureverbrauch veranlassen; während 1 At. $\ddot{Mn}$ nur 2 At. Salzsäure verlangt ($\ddot{Mn} + 2\,Cl\,H = Mn\,Cl + Cl + 2\,\dot{H}$), so erfordert 1 At. $\dddot{Mn}$ 3 At. Salzsäure ($\dddot{Mn} + 3\,Cl\,H = 2\,Mn\,Cl + Cl + 3\,\dot{H}$) und in beiden Fällen resultirt dieselbe nutzbare Chlormenge.

Kalkgehalt.

Zur Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurer Kalkerde übergiesst man 1 Gramm Braunstein mit verdünnter Salpetersäure, lässt unter öfterem Umrühren, wobei Aufbrausen stattfindet, etwa 1/4 Stunde stehen, filtrirt auf ein gewogenes Filter, wäscht den Rückstand aus, trocknet und wiegt ihn, wo man dann aus der Differenz die Menge der kohlensauren Salze findet. 100 Thle. der letzteren sättigen 70,4 Thle. trockne Salzsäure oder 205 Thle. wässrige Salzsäure von 1,17 spec. Gew., welche letztere unnütz verloren geht.

Glüht man 1 Grmm. Erz auf einem Röstscherben unter der Muffel und zieht von dem Glühverluste die auf eben angegebene Weise zu findende Kohlensäure ab, so erhält man die Menge des vorhandenen Wassers, des entwichenen Sauerstoffs und zuweilen organischer Stoffe.

Eisenoxydgehalt.

Ein Gehalt an Eisenoxyd lässt sich nach der später zu erwähnenden FIKENTSCHER-NOLTE'schen Methode (§. 202) ermitteln. 100 Thle. Eisenoxyd bedürfen zur Sättigung 69,8 Thle. trockne Salzsäure oder 199,2 Thle. Salzsäure von 1,17 spec. Gew.

1) B. u. h. Ztg. 1859. S. 383. — ZERRENNER c. l. S. 103.
2) ZERRENNER c. l. S. 108.
3) ZERRENNER c. l. S. 175. — ODERNHEIMER c. l. Bd. I. S. 291.

Erforderliche Säuremenge.

Zur Ermittlung der zur Zerlegung eines Manganerzes erforderlichen Menge Salzsäure von bestimmtem specifischen Gewicht bringt man beide in einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben und lässt die gasförmigen Producte vom Wasser absorbiren. Man giesst das saure Wasser zum Rückstand, thut in die Masse ein gewogenes Stück reinen Marmor, lässt sich die überschüssige Säure damit sättigen und berechnet aus dem Gewichtsverlust die Menge derselben und daraus die der verbrauchten Säure. 100 Marmor sättigen 70,5 trockne und 205 Salzsäure von 1,17 spec. Gew. Auch lässt sich die überschüssige Säure durch eine alkalimetrische Titrirprobe ermitteln.

Auch kann man die anzuwendende Säuremenge dem Volum nach messen, mittelst einer alkalischen Lösung ihren Titer bestimmen, das Erhitzen mit Braunstein wie oben ausführen, dann wieder das Volumen der zurückbleibenden sauren Flüssigkeit bestimmen und durch die alkalische Lösung ebenfalls ihren Titer ermitteln. Aus der Differenz ergiebt sich die verbrauchte Säuremenge.

Hinsichtlich des Säureverbrauches weichen die im Kleinen mit einigen Gramm Erz erfolgten Resultate häufig von den im Grossen erhaltenen ab, indem in letzterem Falle der Erfolg des Prozesses wesentlich mit von der Uebung der Arbeiter abhängt.

Bei der dokimastischen Untersuchung eines Braunsteins muss auf einen Kalk- oder Eisengehalt Rücksicht genommen werden, indem ein solcher auf das Proberesultat influiren kann, z. B. ein Kalkgehalt bei der FRESENIUS-WILL'schen Probe, ein Eisenoxydgehalt bei dem FIKENTSCHER-NOLTE'schen Verfahren.

Wassergehalt.

3) Vom hygroskopischen Wassergehalt. Nach FRESENIUS [1]) bedarfs zur vollständigen Trocknung eines Braunsteins einer Temperatur von 120 ° C., indem man das Trocknen zweckmässig etwa $1^1/_2$ Stunden auf der Trockenscheibe (S. 106) vornimmt. Hydratwasser geht bei dieser Temperatur noch nicht weg. Für den Handel empfiehlt FRESENIUS, den sehr feingepulverten Braunstein etwa 6 Stunden lang in einer dünnen Schicht bei etwa 100 ° C. zu trocknen und dann eine geeignete Reduction vorzunehmen, indem der bei letzterer Temperatur getrocknete Braunstein bei 120 ° C. noch 0,3—0,5 % Wasser

1) DINGL., Bd. 175. S. 277. Polyt. Centr. 1855. S. 693, 746.

verliert. Zur Abkürzung der Trockenzeit erhitzt MOHR[1]) den Braunstein in einer dicken Metallschale auf einer kleinen Weingeistlampe, rührt mit der Kugel des Thermometers um, entfernt, sobald 110° C. angezeigt werden, das Feuer und rührt noch beständig um, wobei das Thermometer auf 120° C. steigt; dann lässt man die Schale unter einer Glasglocke mit Chlorcalcium erkalten und wiegt rasch in einem Messingblechschiffchen (Taf. VI. Fig. 113) ab. Auf der FRESENIUS'schen Trockenscheibe (Taf. IV. Fig. 60) lassen sich gleichzeitig mehrere Proben trocknen.

Man ist jedoch fast überall im Braunsteinhandel übereingekommen, den Braunstein bei 100° C. zu trocknen, zu welchem Zwecke man denselben in einem flachen Schälchen von Messing oder Kupfer im Luft- oder Wasserbade erhitzt, bis zwei Wägungen übereinstimmen. Die trocknen Proben thut man noch heiss in Glasröhren von 12—14 Cm. Länge und 8—10 Mm. Weite, verkorkt diese, lässt erkalten und wiegt dann ab. Um dabei eine Wiederaufnahme von Wasser zu vermeiden, wiegt man das geschlossene Rohr, schüttet eine entsprechende Menge Braunstein ins Lösegefäss und wägt das Röhrchen wieder, wobei man durch Feilstriche am Röhrchen eine gewisse Menge ungefähr markiren kann.

Aggregatzustand d. Erzes.

4) Vom Aggregatzustand des Erzes. Braunstein in Schliegform wird gewöhnlich weniger gut bezahlt, als solcher in Stücken. Für die Chlorentwicklung ist eine Schliegform nicht günstig, weil das zu dicht auf einander liegende Pulver den Zutritt der Säure zu demselben erschwert. Dichtigkeit und Grösse der Stücke üben auch einen Einfluss auf den Säureverbrauch aus. Es soll z. B. der Braunstein von Huelva in Spanien schwerer löslich sein, als der nassauische und in Folge dessen natürlich im Verhältnisse zum Procentgehalt an $\ddot{Mn}$ um 2—3 Sgr. pro Ctr. im Preise niedriger stehen.[2]) Ein Gemisch aus beiden soll gute Resultate geben.

Werthverhältnisse.

Man ist im Handel übereingekommen, als Normalpunct zur Werthbestimmung den 60procentigen Stein anzunehmen. Dem festgesetzten Preise wird von 60 - 65% aufwärts 1 Sgr. zu- und von 60—55% abwärts ein solcher abgerechnet. Steigt der Gehalt über 65% oder fällt er unter 55%, so werden für jedes Procent resp. $1\frac{1}{2}$ Sgr. zugesetzt oder abgezogen.

1) MOHR, Titrirmethode. 1862. S. 493.
2) ODERNHEIMER, Berg- u. Hüttenwesen in Nassau. 1865. I, 422.

Während der höchste Durchschnittspreis für 60 % nassauischen Braunstein in 1857 pro Ctr. 35 Sgr. betrug, ist derselbe zur Zeit auf 17 — 18 Sgr. gesunken. Die Hauptproducenten von Braunstein sind Spanien (Huelva) und Nassau; letzteres liefert $^7/_{10}$ seiner Production nach England und $^2/_{10}$ nach Frankreich. Während in London 1 Ctr. 70procentiger spanischer Braunstein 1 fl. 36 kr. kostet, so beträgt dieser Preis für gleichhaltigen nassauischen Braunstein 2 fl. 3 kr.[1])

Braunsteinproben.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Mangansuperoxyd in einem Braunstein bedient man sich sowohl des gewichts-, als des massanalytischen Weges, und zwar sind die besten und einfachsten Proben auf ersterem die von Fresenius-Will (z. B. im Nassauischen, auch wohl mit der Modification von Mohr angewandt) und Fikentscher-Nolte, auf letzterem die von Levol.

Probenehmen.

Zur Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe (S. 10) wird im Nassauischen beim Ausmessen auf dem Aufbereitungsplatze oder beim Verladen in die Schiffe von jedem fünften Laufkarrn des Haufwerks $^1/_2$—1 Pfd. Erz ausgestochen, die Probemenge gehörig gemengt, hieraus die Hauptprobe genommen und der daraus resultirende Procentgehalt für den Durchschnittsgehalt des ganzen Haufwerks genommen.

Werth der Probe.

§. 201. Fresenius-Will'sche Probe.[2]) Diese verbindet mit Einfachheit und rascher Ausführbarkeit grosse Genauigkeit. Kohlensaure Salze erfordern eine Modification des Verfahrens, während dasselbe durch einen Eisenoxydgehalt, wie die Fikentscher'sche Methode, nicht alterirt wird.

Theorie.

Dasselbe beruht darauf, aus Braunstein mittelst Schwefelsäure Sauerstoff auszutreiben, diesen an Kleesäure zu binden und Kohlensäure zu erzeugen und aus dem Gewichtsverlust den Gehalt an Mangansuperoxyd zu berechnen, indem 2 Aeq. Kohlensäure (44) 1 Aeq. Mangansuperoxyd (43,57) entsprechen ($\ddot{Mn} + \dddot{\bar{C}} + \dddot{S} = \dot{Mn}\dddot{S} + 2\ddot{C}$). Es ist danach das Gewicht der entwickelten Kohlensäure nahezu dem des zersetzten Mangansuperoxydes gleich. Die Temperatur während des Versuches darf nicht bis zur Siedhitze des Wassers steigen, weil sonst die Kleesäure durch Schwefelsäure allein in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt wird.

1) Odernheimer c. l. S. 302.

2) Fresenius und Will, neues Verfahren zur Prüfung der Potasche etc. Heidelberg 1843. — Dingl., Bd. 99. S. 130. — Fresenius, quantit.-chem. Analyse. 1862. S. 757.

Verfahren. Behuf Ausführung der Probe thut man in die bis zum Halse etwa 120 C. C. enthaltende Flasche *A* (Taf. VII. Fig. 147) des Kohlensäure-Apparates von FRESENIUS und WILL von reicheren Erzen 2 Grmm., von ärmeren 4—5 Grmm. sehr feingeriebenen, bei 100° C. (S. 424) getrockneten Braunstein, fügt dazu das $2^1/_2$fache zerriebenes neutrales kleesaures Kali oder Natron mit so viel Wasser, dass das Kölbchen bis zu $^1/_3$ gefüllt ist. Das etwa 100 C.C. fassende Kölbchen *B* füllt man zu $^2/_3$ mit englischer Schwefelsäure und verbindet beide mit Kautschukstöpseln versehene Gläser *A* und *B* durch die Glasröhre *a*. Die Röhre *b* im Kölbchen *A* ist am Ende mit einem Stückchen enganschliessenden Kautschukrohr versehen, welches durch ein kurzes Stückchen Glasstab verschlossen wird.

Der so gefüllte, gut schliessende, aus möglichst dünnem Glas hergestellte Apparat wird auf einer starken, über 100 Grmm. Belastung tragenden, aber feinziehenden Wage genau (mittelst Kornbleies oder Schrots und Staniols in einer Schale) tarirt, dann aus der offenen Röhre *c* mittelst eines Kautschukschlauches etwas Luft ausgesogen, worauf beim Aufhören des Saugens Schwefelsäure aus *B* in *A* überfliesst und die Kohlensäureentwicklung in Folge der oben angegebenen Reactionen beginnt, welche durch die gleichzeitig entwickelte Wärme begünstigt werden. Die Kohlensäure entweicht durch *a* und lässt beim Durchgang durch die Schwefelsäure in *B* etwa mitgerissenes Wasser zurück. Wird die Kohlensäureentwicklung schwächer, so saugt man wieder aus *B* Luft so oft aus, bis aller Braunstein zersetzt ist und die Gasentwicklung aufhört, wo sich dann auf dem Boden von *A* kein schwarzes Pulver mehr zeigt. Einzelne schwarze Puncte können von Eisentheilchen, vom Reiben des Braunsteins in einer eisernen Reibschale, herrühren, auch hinterlassen manche Braunsteine einen durch die angewendeten Reagentien unveränderlichen Rückstand. (Um zu erfahren, ob derselbe aus noch unzersetztem Braunstein besteht, bringt man nach vollendeter Braunsteinprobe etwas Kochsalz in das Kölbchen *A*, erwärmt und lässt die Röhre *a* in Wasser tauchen, welches durch einige Tropfen Lakmustinctur gefärbt ist. Wird in Folge einer Chlorentwicklung die Farbe gebleicht, so enthält der schwarze Rückstand noch Braunstein.)

Nach vollständiger Zersetzung des Braunsteins (die am Ende durch mässiges Erhitzen befördert werden kann) lässt man noch Schwefelsäure überfliessen, damit sich die Flüssigkeit behuf Aus-

treibung von Kohlensäure stärker erhitzt, dann nimmt man den Kautschukverschluss von *b* ab und saugt langsam bei *c* Luft durch den Apparat, bis dieselbe nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, lässt den Apparat an der Luft völlig erkalten und ermittelt auf der Wage den Gewichtsverlust an Kohlensäure, indem man auf die eine Schale die Tara, auf die andere den Apparat stellt und auf diese die Gewichte bis zum Eintritt des Gleichgewichts legt. Wie bereits angegeben, entprechen 44 Kohlensäure 43,5 Mangansuperoxyd. Eine Probe ist in 5—10 Min. beendigt.

Modificationen.

Bei Anwesenheit kohlensaurer Erdsalze, deren entweichende Kohlensäure das Proberesultat beeinträchtigen würde und welche auf die S. 422 angegebene Weise erkannt wird, thut man den abgewogenen Braunstein in das Kölbchen *A*, fügt etwas Wasser (etwa 1/4 des Kolbeninhalts) und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 Schwefelsäure und 5 Thle. Wasser) hinzu und erwärmt unter öfterem Umschwenken zum Kochen. Zeigt sich dann die Flüssigkeit stark sauer und ist keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrzunehmen, so hängt man ein Glasröhrchen mit dem kleesauren Kali mittelst eines eingeklemmten Fadens in dem Kölbchen *A* auf, tarirt den sonst auf gewöhnliche Weise zusammengestellten Apparat, lässt das Röhrchen in die Flüssigkeit fallen und verfährt in vorhinniger Weise oder man neutralisirt die überschüssige Schwefelsäure nach RÖHR[1]) mit kohlensäurefreier Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, lässt erkalten, fügt die gewöhnliche Menge oxalsauren Natrons hinzu und operirt nun wie gewöhnlich weiter.

Sonstige Constructionen der Kohlensäureapparate.

Um sich Wagen bedienen zu können, welche nur geringere Belastungen ertragen, hat man den FRESENIUS-WILL'schen Apparat entsprechend modificirt.

Rose's Apparat.

ROSE's Apparat[2]) (Taf. VII. Fig. 149). In den Kolben *a* thut man Braunstein, neutrales kleesaures Kali und Wasser, in *b* mit gleichem Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure und versieht den Apparat mit einem Chlorcalciumrohr *c*. Nachdem derselbe (von etwa 50—60 Grmm. Gewicht) tarirt worden, neigt man ihn, wobei Schwefelsäure aus *b* in *a* überfliesst, sich Kohlensäure entwickelt und diese im Chlorcalciumrohr *c* ihre Feuchtigkeit absetzt. Nachdem die Zersetzung des Braunsteins beendigt, was zuletzt durch mässiges Erwärmen befördert wird,

1) FRESENIUS' Ztschr. I, 48.
2) ROSE's analytische Chemie. 1851. II, 87.

und alle Schwefelsäure in *a* gebracht worden, saugt man aus der Spitze *d* Luft durch den Apparat, um die Kohlensäure auszutreiben. Der Gewichtsverlust wird in angegebener Weise zur Berechnung des Gehaltes an Mangansuperoxyd benutzt.

Mohr's Apparat.

Mohr[1]) (Taf. VII. Fig. 148) thut den Braunstein in die Flasche *a*, fügt 30—40 C.C. Wasser hinzu und giesst durch die mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre *b* 4—5 C. C. concentrirte Schwefelsäure, nachdem diese bereits mit Schwefelsäure getränkt sind. Durch die Schwefelsäure sollen zunächst vorhandene kohlensaure Erden zersetzt werden. Man saugt dann durch die Röhre *c* an *b* die aus letzteren entwickelte Kohlensäure aus, indem man die mit Kautschukverschluss versehene Röhre *d* öffnet, verschliesst letztere wieder, bringt den Apparat auf die Wage, setzt daneben ein etwa das $1\frac{1}{2}$fache vom angewandten Erz krystallisirte Kleesäure enthaltendes Gläschen *f* und tarirt. Der von der Wage genommene Apparat wird mit der linken Hand geöffnet, mit der rechten die Kleesäure rasch eingeschüttet und der Apparat sofort wieder verschlossen, worauf sogleich die Kohlensäureentwicklung beginnt. Hat die freiwillige Kohlensäureentwicklung nachgelassen, so erwärmt man den Kolben über einer kleinen Spirituslampe, wobei die letzten noch unzersetzten 5—6 % Braunstein zerlegt werden. Die durch *b* entweichende Kohlensäure wird durch die Schwefelsäure getrocknet. Man öffnet jetzt den Kautschukverschluss an *d*, saugt bei *c* die Kohlensäure aus, lässt den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust, indem man das Kleesäure-Gläschen mit auf die Wagschale setzt. Saugt man die Kohlensäure nicht aus, so erhält man je nach der Grösse des Apparates $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ % zu wenig.

Ein sich wegen seiner Leichtigkeit besonders empfehlender Apparat ist in Figur 147a Taf. VII. dargestellt. *a* Glaskolben zur Aufnahme von Schwefelsäure, kleesaurem Kali und Wasser; *b* Glasröhrchen mit bis $\frac{1}{2}$ Grmm. Braunstein, an einem Platindraht *c* in den Kolben *a* eingehängt. Nachdem der Apparat in diesem Zustande gewogen, neigt man den Kolben etwas, worauf der Braunstein allmälig in die Flüssigkeit gelangt und die Entwicklung von Kohlensäure veranlasst, welche bei mit einem Glasstäbchen *d* verschlossener Röhre *e* durch das Chlorcalciumrohr *f* entweicht, nachdem das Glasstäbchen *g* aus der Kaut-

1) Mohr, Titrirmethode. 1862. S. 495.

schukröhre *h* weggenommen. Sobald die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, nimmt man *d* weg, saugt die Kohlensäure bei *h* aus und wiegt den Apparat wieder.

§. 202. Verfahren von Fikentscher-Nolte. Die ursprüngliche Methode von FIKENTSCHER [1]) besteht darin, mittelst Salzsäure aus Braunstein Chlor zu entwickeln, dieses unter Bildung von Kupferchlorür an Kupfer zu binden und aus dem Kupferverlust den Gehalt an Mangansuperoxyd zu berechnen. Nach der Formel $\ddot{M}n + 2\,Cl\,H + 2\,Cu = Mn\,Cl + Cu^2Cl + 2\,\dot{H}$ entsprechen 2 Aeq. aufgelöstes Kupfer (63,36) 1 Aeq. Mangansuperoxyd (43,57).

Theorie.

Bei diesem Verfahren entweicht leicht etwas Chlorglas, entzieht sich der Einwirkung aufs Kupfer und man findet den Gehalt an Mangansuperoxyd zu gering. QUADRAT [2]) sucht dem Chlorverluste dadurch entgegen zu wirken, dass die obige Reaction in einem zugestöpselten Kolben vorgenommen wird.

Am sichersten vermeidet man denselben nach dem Verfahren von NOLTE [3]), indem man das entwickelte Chlor an Eisenchlorür bindet ($\ddot{M}n + 2\,FeCl + 2\,HCl = Mn\,Cl + Fe^2Cl^3 + 2\,\dot{H}$) und das gebildete Eisenchlorid (wie bei der FUCHS'schen Eisenprobe S. 351) durch Kupfer unter Bildung von Eisen- und Kupferchlorür zerlegt ($Fe^2Cl^3 + 2\,Cu = 2\,Fe\,Cl + Cu^2\,Cl$). Es entsprechen dann ebenfalls wieder 2 Aeq. durch Chlor aufgelösten Kupfers 1 Aeq. Mangansuperoxyd.

Diese Probe erfordert keinen besondern Apparat, sondern nur einen Glaskolben und lässt sich leicht ausführen, verlangt längere Zeit, als die FRESENIUS-WILL'sche Probe, ohne dass ein Gehalt des Erzes an kohlensauren Erden influirt; dagegen muss ein Eisengehalt durch eine Gegenprobe besonders bestimmt und sein Einfluss auf das Proberesultat in Anrechnung gebracht werden.

Werth der Probe.

Man verfährt dabei in folgender Weise: 3 Grmm. feingepulverter, bei 100 ° C. getrockneter Braunstein, etwa 23 Grmm. eisenoxydfreier Eisenvitriol (S. 139) und 10—14 Grmm. genau gewogene blanke zusammengebogene Kupferblechstreifen werden in einem Digerirglase bis zur Hälfte des letzteren mit reiner Salzsäure übergossen, der Kolben mittelst eines Korks mit

Verfahren.

1) ERDM. u. MARCHAND's Journ. Bd. 18. S. 160 u 173.
2) Polyt. Centr. 1861. S. 684. B. u. h. Ztg 1862. S. 108.
3) B. u. h. Ztg. 1859. S. 149; 1864. S. 374.

Kautschukklappe (Taf. VI. Fig. 103) zur Abhaltung des Luftzutritts verschlossen und so lange (etwa 2 Stunden und länger) gekocht, bis die anfangs braune Flüssigkeit nahezu farblos geworden. Wie bereits bemerkt, bildet sich bei der ersten Einwirkung von Salzsäure, Braunstein und Eisenvitriol braunes oder gelbrothes Eisenchlorid, welches bei längerem Kochen mit Kupfer unter Bildung von Kupferchlorür in Eisenchlorür übergeht, wobei das Kupfer einen dem aus dem Braunstein entwickelten Chlor entsprechenden Gewichtsverlust erleidet. Das Kupferchlorür, in Wasser unlöslich, löst sich in freier Salzsäure farblos auf. Damit nicht durch den Sauerstoff der Luft Eisen- und Kupferchlorür höher oxydirt und dann entsprechende neue Mengen Kupfer durch diese aufgelöst werden, wodurch sich der Kupferverlust zu gross ergeben würde, muss man den Luftzutritt in der angegebenen Weise abschliessen, das Kupfer bis zum Ende hin mit Säure völlig bedeckt halten und diese nicht aus dem Kochen kommen lassen. Sollte vor dem Farbloswerden der Lösung zu viel Säure verdampft und Gefahr vorhanden sein, dass das Kupfer aus der Flüssigkeit hervortritt, so muss man rasch heisse Säure nachgiessen.

Ist die Flüssigkeit farblos geworden, so füllt man den Kolben rasch mit luftfreiem ausgekochten Wasser, kippt denselben in eine Porzellanschale um, spült das in dieselbe gefallene Kupfer mit Wasser rasch ab, reibt es mit Filtrirpapier ab, trocknet, wiegt es und notirt den Gewichtsverlust. Dieser ist sowohl vom Mangansuperoxyd, als von in dem Erz oder Eisenvitriol enthaltenen Eisenoxyd veranlasst, welches mit Salzsäure Eisenchlorid giebt und beim Behandeln mit Kupfer ebenfalls ein theilweises Auflösen desselben unter Bildung von Eisen- und Kupferchlorür veranlasst ($Fe^2 Cl^3 + 2 Cu = 2 Fe Cl + Cu^2 Cl$).

Gegenprobe. Um nun den durch Eisenoxyd herbeigeführten Kupferverlust bestimmen und von dem Gesammtverlust abziehen zu können, wird bei einer Gegenprobe eine gleiche Menge Braunstein, wie bei der Hauptprobe, für sich (ohne Kupfer) so lange mit Salzsäure digerirt, bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen, also alles Mangansuperoxyd zerstört ist. In die Manganchlorür und Eisenchlorid enthaltende Lösung fügt man eine genau abgewogene Menge blankes Kupferblech (8—10 Grmm.), kocht die Probe bei Luftabschluss bis zum Farbloswerden und bestimmt in vorhinniger Weise den Kupferverlust, welcher durch das Eisenoxyd veranlasst ist. Dieser vom Gesammtverlust bei der ersten

Probe abgezogen, giebt die dem Mangansuperoxyd entsprechende Kupfermenge, aus welcher sich der Procentgehalt an $\ddot{M}n$ im Erz nach obigen Verhältnisszahlen berechnen lässt.

Oberharzer Verfahren.

Um den Procentgehalt direct zu finden, behandelt man zu Rothehütte auf dem Oberharze 68,74 Probirpfund [1] mit 2 Ctr. Kupfer und $4\frac{1}{2}$ Ctr. Eisenvitriol bei der Hauptprobe, bei der Gegenprobe dieselbe Menge Braunstein mit $1\frac{1}{2}$—2 Ctr. Kupfer. Zieht man den bei letzterer Probe gefundenen Kupferverlust von dem bei der Hauptprobe erhaltenen ab, so ergiebt die Differenz direct den Procentgehalt an Mangansuperoxyd, denn es verhält sich 1 Aeq. $\ddot{M}n$ (43,5) : 2 Aeq. Cu (63,3) = x : 100, x = $68\frac{3}{4}$.

Theorie.

§. 203. Titrirprobe von Levol.[2]) Von der grossen Anzahl vorgeschlagener Titrirproben lässt sich nachstehende von LEVOL am einfachsten ausführen, welche darauf beruht, eine gekannte Menge Eisenoxydul durch den aus Braunstein mittelst Schwefelsäure frei gemachten Sauerstoff theilweise in Oxyd zu verwandeln und den Ueberschuss des Eisenoxyduls mit Chamäleon zu messen. Aus der Differenz ergiebt sich die gebildete Eisenoxydmenge und daraus der Gehalt an Mangansuperoxyd. Nach der Formel $\ddot{M}n + 2\,\dot{F}e\,\dddot{S} + x\,\dddot{S} = \dot{M}n\,\dddot{S} + \dddot{F}e\,\dddot{S}^3$ entsprechen 2 Aeq. Eisen (56) 1 Aeq. Mangansuperoxyd (43,57).

Verfahren.

Man löst 0,66 Grmm. Klavierdraht in einem kleinen schief liegenden Kolben mit langem Halse in reiner, mässig starker Schwefelsäure auf, fügt 0,5 Grmm. feingeriebenen, in einem Röhrchen abgewogenen Braunstein sammt dem Röhrchen in den Kolben, erhitzt vorsichtig, bis aller Braunstein zersetzt ist, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, thut dieselbe rasch in ein Becherglas und titrirt das nicht oxydirte Eisenoxydul durch Chamäleon zurück (Siehe MARGUERITTE'sche Eisenprobe S. 354). War z. B. die Chamäleonlösung so titrirt, dass 116,6 C.C. davon 1 Grmm. Eisen entsprechen, und wurden zur Braunsteinprobe 31,8 C. C. gebraucht, so sind bei dieser $\frac{31,8}{116,6} = 0,272$ Grmm. Eisen nicht zur Wirkung gekommen, also $0,66 - 0,272 = 0,388$ Grmm. Eisen durch den aus dem Braunstein entwichenen Sauerstoff oxydirt. Nach der Proportion $56 : 43,57 = 0,388 : x$ sind 0,30187 Grmm. Mangansuperoxyd in 0,5 Grmm. Braunstein, was 60,3 % Mangansuperoxyd entspricht.

1) 1 Probircentner = 100 Pfd. = 5 Gramm.

2) DINGL., Bd. 85. S. 299. MOHR, Titrirmethode. 1862 S. 502.

XVII. Chrom.

Chromerze.

§. 204. **Allgemeines.** Das metallische Chrom findet keine technische Anwendung, wohl aber Chromoxyd und chromsaure Salze.

Zur Darstellung der Chrompräparate dient hauptsächlich der Chromeisenstein ($\dot{F}e, \dot{C}r, \dot{M}g$) ($\bar{\bar{G}}r$, $\bar{\bar{F}}e$, $\bar{\bar{A}}l$) mit 37—65% Chromoxyd, welcher bergmännisch geworden, aufbereitet in Stücken oder als Schlieg in den Handel gebracht und nach seinem Gehalt an Chromoxyd bezahlt wird. Zuweilen enthalten gewöhnliche Eisensteine einen Chromgehalt, welcher beim Verschmelzen derselben zum Theil ins Roheisen übergeht.

Seltener vorkommende chromhaltige Mineralien sind Chromocker (chromhaltige Thone mit 3,6—34% $\bar{\bar{G}}r$), Rothbleierz $\dot{P}b\ddot{C}r$ mit 31,2 $\ddot{C}r$, Melanochroit $\dot{P}b^3 \ddot{C}r^2$ mit 23,2 $\ddot{C}r$, Vauquelinit $\dot{C}u^3 \ddot{C}r^2 + 2\ \dot{P}b^3 \ddot{C}r^2$ mit 30 $\ddot{C}r$; als Kunstproducte kommen im Handel vor Chromgrün, Chromgelb, Chromroth etc.

Chromproben.

Zur Bestimmung des Chromoxydgehaltes in Chromeisenstein etc. sind verschiedene Methoden auf nassem Wege angegeben, welche alle darauf hinauslaufen, das Erz mit Oxydationsmitteln [Salpeter und Soda nach BODEMANN [1]), Aetznatron und Natronsalpeter nach CALVERT [2]), Salpeter und nach Umständen Kieselerde nach HILGARD's Löthrohrprobe [3])] zu glühen, das gebildete chromsaure Alkali auszulaugen, die Chromsäure (durch schweflige Säure, Weingeist etc.) zu Oxyd zu reduciren und dieses zu fällen oder die Chromsäure massanalytisch zu bestimmen [O'NEILL's Verfahren]. [4]) Bei der schwierigen Zersetzbarkeit des Chromeisensteins auf die angegebene Weise empfiehlt es sich, denselben zuvor durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufzuschliessen und dann erst die bezeichneten Oxydationsmittel hinzuzufügen (Methoden von HART [5]), OUDES-

1) BODEMANN-KERL's Probirkunst. 1857. S. 465.

2) ERDM., J. f. pr. Chem. Bd. 57. S. 256.

3) B. u. h. Ztg. 1859. S. 331. — PLATTNER-RICHTER's Löthrohrprobirkunst. 1865. S. 647.

4) FRESENIUS, Ztschr. f. analyt. Chemie. I, 497.

5) Polyt. Centr. 1856. S. 701.

LUYS[1]) und GENTH[2]). Letztere Methode giebt die besten Resultate.

§. 205. Genth's Chromprobe. Man erhält 0,5 Gramm des zum unfühlbaren Pulver geriebenen Erzes mit 6 Grm. saurem schwefelsauren Kali innig gemengt 15 Min. lang in einem geräumigen Platintiegel in einer den Schmelzpunct des Kalisalzes kaum übersteigenden Temperatur und steigert dieselbe unter öfterem Umrühren mit einem Platinspatel 15—20 Min. lang bis eben zum Rothglühen des Tiegelbodens, wobei die Masse höchstens bis zur Mitte des Tiegels steigen darf, in ruhigen Fluss kommt und reichliche Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entlässt. Hierauf steigert man die Hitze noch weiter, so dass das zweite Aequivalent Schwefelsäure ausgetrieben wird und schwefelsaures Eisen- und Chromoxyd sich theilweise zersetzen. Bei zu starker Hitze wird alle Schwefelsäure ausgetrieben und der Rückstand beim weiteren Behandeln mit Aufschliessungsmitteln zu schwerschmelzig. Man fügt jetzt zur Schmelze 3 Grm. reines kohlensaures Natron, erhitzt zum Schmelzen, setzt nach einer Stunde, während welcher man gelinde Rothgluth erhält, 3 Grm. Salpeter nach und erhitzt dann noch 15 Min. lang zum hellen Rothglühen.

Verfahren.

Die geschmolzene Masse wird in kochendem Wasser gut aufgeweicht, filtrirt, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen und mit Salzsäure warm digerirt. Bleibt hierbei unaufgeschlossenes Erz zurück, so muss dasselbe nochmals in vorhinniger Weise behandelt werden.

Das gelbe Filtrat enthält im Wesentlichen chromsaures Alkali mit zuweilen geringer Menge von Mangansäure, Kieselsäure, Thonerde und selten Titansäure. Zur Abscheidung der letzteren Substanzen verdampft man das Filtrat mit überschüssigem salpetersauren Ammoniak im Wasserbade fast zur Trockne, bis alles frei gewordene Ammoniak ausgetrieben ist, setzt Wasser hinzu und filtrirt. (Auch kann man zur Fällung von Thonerde und Kieselsäure die alkalische Lösung mit kohlensaurem Ammoniak eine Stunde digeriren und dann filtriren.)

Zur Reduction der Chromsäure wird das alkalische Filtrat mit überschüssiger wässriger schwefliger Säure versetzt, wobei sie grün wird, dann vorsichtig zum Kochen erhitzt, wobei mit dem Aus-

1) FRESENIUS c. l. S. 498.
2) Ibid. S. 498.

treiben der schwefligen Säure die Lösung von ausgeschiedenem Chromoxydhydrat sich schon trübt, hierauf Ammoniak im geringen Ueberschuss hinzugefügt und einige Minuten gekocht, wo sich Chromoxydhydrat vollständig abscheidet. (Auch kann man zur Reduction der Chromsäure die mit Salzsäure angesäuerte, zum Sieden erhitzte gelbe Lösung so lange tropfenweise mit Weingeist ($C^4 H^6 O^2$) versetzen, bis sie vollständig smaragdgrün geworden, wobei unter Entweichen von Kohlensäure sich Geruch nach Aldehyd ($C^4 H^4 O^2$) und Essigsäure ($C^4 H^3 O^3$) zu erkennen giebt; dann wird zur Fällung des Chroms Ammoniak hinzugefügt.)

Durch wiederholtes Auskochen und Decantiren muss das Chromoxydhydrat so lange ausgewaschen werden, bis Chlorbarium im Waschwasser keine schwefelsauren Salze mehr nachweist, worauf man den Niederschlag trocknet und glüht, wobei grünes Chromoxyd erfolgt. Da immer noch geringe Spuren von Alkalien darin zurückbleiben, welche beim Glühen chromsaures Kali geben können, so sucht man ein vollkommen reines Product dadurch zu erhalten, dass man das Chromoxydhydrat mit etwas Wasser kocht, einige Tropfen schweflige Säure und dann Ammoniak hinzufügt, filtrirt, auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

Nach SOUCHAY[1]) liegt aber häufig der zu hohe Chromoxydgehalt nicht in einer Beimengung von Alkali, sondern von Kieselsäure und Kalkerde, welche während des Fällens und langen Auswaschens aus dem Glase aufgenommen oder auch in dem in Glasgefässen aufbewahrten Ammoniak enthalten sind und von Chromoxydhydrat zurückgehalten werden. Man muss deshalb bei Bestimmung des Chroms nach der angegebenen Methode beim Fällen Glasgefässe vermeiden und Platinschalen oder in deren Ermangelung Porzellanschalen, auch zum Fällen möglichst reines Ammoniak und zum Auswaschen sehr reines, nicht in Glasgefässen siedend gemachtes Wasser verwenden.

1) FRESENIUS, Ztschr. f. analyt. Chem. 1865. 4. Jahrg. S. 63.

XVIII. Uran.

Technisch wichtige Uranverbindungen.

§. 206. Allgemeines. Das Uran liefert wichtige Farben, namentlich Urangelb [1]) in zwei Nüancen, eine schön hochgelbe $(\dot{Na}\bar{U}r^2 + 6\dot{H})$ und eine orangegelbe, beide hauptsächlich zur Erzeugung des gelblichgrünen, etwas opalisirenden Uranglases verwandt, und Uranoxydammoniak (im Handel wohl nur Uranoxyd genannt), welches Porzellan unter der Glasur ausgezeichnet schwarz färbt, indem das Salz in Oxyduloxyd übergeht. Auf der Glasur färbt das Uranoxyd gelb. Auch in der Photographie werden Uransalze gebraucht.

Uranerze.

Zur Darstellung der Uranpräparate dient hauptsächlich das Uranpecherz $(\dot{U}\ddot{\bar{U}}$ mit 84,91 Uran und 15,09 Sauerstoff oder 32,07 Uranoxydul und 67,93 Uranoxyd), welchem andere Erze (Bleiglanz, Schwefelkies, Arsenkies, Fahlerz, Kobalt-, Silber-, Zinn-, Zink- und Nickelerze, Wismuth und Bergart) beigemengt zu sein pflegen.

Uranproben.

Nur auf gewichtsanalytischem nassen Wege lässt sich der Urangehalt des Erzes finden, welcher als Uranoxyduloxyd oder als Urangelb bestimmt wird.

Joachimsthaler Probirmethoden.

§. 207. Probirverfahren. Zu Joachimsthal kommen nach J. Wagner bei der Urangelb-Industrie nachstehende Proben vor:

Analyt. Uranprobe.

1) Analytische Probe zur Bestimmung des Uranoxyduloxydgehaltes in einem Erze oder Erzrückstande. 1—2 Grm. Erz werden in feingepulvertem Zustande durch concentrirte Salpetersäure zersetzt; im Rückstande bleiben Kieselsäure und schwefelsaures Bleioxyd und bei nun vorgenommenem Verdünnen der Lösung fallen basische Salze von Antimon und Wismuth nieder. Man filtrirt, reducirt die Arsensäure durch schweflige Säure zu arseniger Säure, kocht die überschüssige schweflige Säure weg, fällt Kupfer, Blei, Wismuth, Antimon und Arsen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas und filtrirt. Das Filtrat wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erhitzt, das Eisen durch chlorsaures Kali höher oxydirt und durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak gefällt, in

1) Darstellung des Urangelbs zu Joachimsthal: Preuss. Ztschr. 1862. X, 168. — B. u. h. Ztg. 1861. S. 391; 1863. S. 32. — Oestr. Ztschr. 1856. S. 95, 230, 244; 1857. Nr. 6.

welchem sich Uran, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink auflösen. Zum ammoniakalischen Filtrat setzt man vorsichtig Schwefelammonium, wodurch nach ROSE sämmtliche Metalle gefällt werden und nur Uran in Lösung bleibt. Man erhitzt die Uranlösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um den Schwefel auszuscheiden, filtrirt, fällt aus der erkalteten Lösung durch Ammoniak bräunlichgelbes Uranoxyd-Ammoniak (uransaures Ammoniak), welches abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht wird, wobei dasselbe in olivengrünes Oxyduloxyd ($\dot{U}\ddot{U}$ mit 84,81 % Uran, entsprechend 96,22 % Oxydul und 101,9 % Oxyd) übergeht.

Technische Uranprobe. 2) Technische Probe auf Urangelb. ½ Probirctr. (5 Grmm.) Probirgut wird in Salpetersäure, ohne grössern Ueberschuss davon, gelöst, die unfiltrirte Lösung mit Soda übersättigt und ein wenig gekocht, wobei das Uran sich in der Soda auflöst, während alle übrigen Metalloxyde davon gefällt werden. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag gut aus, fällt aus dem Filtrat durch eine Lösung von Aetznatron saures uransaures Natron (Urangelb), filtrirt, wäscht ein wenig aus, trocknet, nimmt den Niederschlag thunlichst vom Filter, verbrennt letzteres, glüht Filterasche und Niederschlag im Platintiegel, thut das Geglühte auf ein kleines Filter, wäscht nochmals aus, trocknet und glüht. Von dem erfolgenden sauren uransauren Natron entsprechen 100 Theile 88 Theilen Uranoxyduloxyd.[1])

Das nach dieser Probe erhaltene Product wird bei der Joachimsthaler Schmelzhütte als Uranoxyduloxyd berechnet und alle Hüttenkosten (Manipulations-, Regiekosten etc.) davon abgerechnet, wo sich dann der freie Einlösungswerth pro Ctr. Erz in öster. Währ. ergiebt, z. B.:

Uranoxyduloxydgehalt der Erze Pfd.	Freier Einlösungswerth pro Ctr. Erz fl.	kr.
5	6	44
.	.	.
.	.	.
10	35	0,7.

v. BANTO[2]) giebt zur Ermittlung des freien Einlösungswerthes eines Centners Erz in öster. Guld. = f nachstehende Formel an:

1) Analyse der Uranoxydalkalien in FRESEN. Ztschr. III. S. 71.
2) Oestr. Ztschr. 1855. Nr. 38; 1856. Nr. 39.

$$f = h\left(\frac{100-a}{100}\right)\left(\frac{100+b}{100}\right) \times u\left(\frac{100-q}{100}\right) \times \left(\frac{100}{100+r}\right)\left(\frac{100}{100+p}\right) - \frac{100}{100+r}(d+gh)$$

worin bezeichnet:

h = Metallgehalt im Ctr. Erz nach Pfdn.
a = Manipulationsabgang in Procenten.
b = Gewichtszunahme pro 100 Pfd. Metall (das Gewicht des Urangelbs ist wegen Natronzusatzes stets namhaft grösser, als der auszubringende Urangehalt der Erze).
u = voller Verkaufspreis.
q = Differenz zwischen dem jeweiligen Verkaufspreis der Einheit u und dem Einlösungspreis.
r = Regie- und Directionskostenbetrag in Procenten (von je 100 Gulden).
p = Zinsen des Betriebscapitals nebst den Gewinnprocenten des Hüttenbesitzers.
d = Ausbringungskosten, nach dem Rohgewicht sich richtend.
g = Darstellungskosten, nach dem Metallgehalt pro Pfd. sich richtend:

Zur Berechnung von f für Uranerze sei h = 37 Pfd., a = 4 %, b = 25 Pfd., u = 10 Guld. pr. Pfd., q = 30 %, r = $2^1/_2$ % des freien Werthes, p = 15 % (Verzinsung des Betriebscapitales = 5 %, Gewinn = 10 %), d = 25,5 Guld. pro Ctr. Erz, g = 1,1 Guld. pro Pfd. Oxyduloxyd (die von dem Uranoxydoxydulgehalt abhängigen Darstellungskosten); es ist alsdann f = 37 × 6,052 — 24,88 = 199,04 Guld. als Werth eines Centners Uranerz. Nimmt man f = 0, so ist h = 4,11, d. h. die Uranerze müssen, um einlöswürdig zu sein, pro Ctr. mehr als 4,11 Pfd Uranoxyduloxyd enthalten.

Prüfung des Urangelbs.

3) Prüfung des Urangelbs auf die Reinheit. Man vergleicht dasselbe zunächst mit vorhandenen guten Mustern; stimmt es in der Farbe mit denselben überein, so pflegt es auch rein zu sein.

Zur Prüfung auf fremde Beimengungen löst man eine kleine Quantität in einer Proberöhre in reiner Salzsäure auf, wobei sich durch starkes Brausen viel kohlensaures Salz zu erkennen giebt. Die Lösung muss, ohne Rückstand zu hinterlassen, völlig klar sein. Wird dieselbe mit Ammoniak neutralisirt und nach und nach ein Uebermass von kohlensaurem Ammoniak hinzugefügt, so muss sogleich eine völlig klare Lösung entstehen, welche sich beim gelinden Erwärmen nicht trüben darf. Zur mässig erwärmten Lösung einige Tropfen Schwefelammonium gesetzt, darf kein Niederschlag, sondern nur eine dunkle Färbung sich zeigen. Beim Glühen auf Platinblech färben sich die Verbindungen von Uran mit Natron dunkelroth, zuweilen braun, das Uranoxyd geht beim Glühen in dunkelgrünes Oxyduloxyd über.

Geben alle angeführten Reactionen ein negatives Resultat, so ist das Urangelb rein, widrigenfalls eine quantitative Analyse desselben nothwendig wird.

Qualit. Uranbestimmung.

4) Probe auf einen Uranrückhalt in Lösungen oder Niederschlägen von der Urangelbbereitung.

Kaliumeisencyanür giebt in sauren Uranoxydlösungen einen dunkel braunrothen Niederschlag von Uraneisencyanür, ähnlich dem in Kupferoxydlösungen, bei sehr wenig Uran wenigstens eine deutliche Färbung.

Da in den zu prüfenden Lösungen ausser Uran höchstens Spuren von Metallen sind, welche mit dem genannten Reagens einen gefärbten Niederschlag geben, so ist diese Reaction für diese Fälle sehr brauchbar. Da sie nur in sauren, nicht in alkalischen Lösungen eintritt, so müssen letztere zuvor mit Salzsäure angesäuert werden.

XIX. Brennmaterialien.

Eigenschaften der Brennmaterialien.

§. 208. Allgemeines. Die Brennmaterialien sind entweder flammende, natürliche (Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle) oder nicht flammende, künstliche (Holz- und Torfkohle, Koks aus Steinkohlen). Erstere bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen je nach ihrem Alter, enthalten zuweilen Stickstoff (Steinkohlen etc.) und hinterlassen beim Verbrennen unter vollständigem Luftzutritt und Bildung von Kohlensäure und Wasser unorganische Bestandtheile (Asche). Werden sie unter Luftabschluss erhitzt (trockne Destillation, Verkohlung), so ordnen sich die Elemente, den Gesetzen der Verwandtschaft folgend, anders an und es entstehen je nach der Zusammensetzung des Brennstoffs, der mehr oder weniger raschen Steigerung und Höhe der Temperatur verschiedene gasförmige (Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff) und flüssige Producte (ammoniakalisches oder essigsaures Wasser, Theer) unter Abscheidung von Kohlenstoff (Kohle, Koks) mit den aschengebenden Bestandtheilen und einem variablen Rückhalt von Sauerstoff- Wasserstoff- Kohlenstoffverbindungen. Der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt genügt selbst in dem kohlenstoffärmsten Brennmaterial (Holz) nicht, allen Kohlenstoff zu vergasen, weshalb sich derselbe theilweise ausscheidet. Mit wach-

sendem Sauerstoffgehalt nimmt die Ausbeute an Kohle und brennbaren Gasen ab und es entsteht saures Wasser (Holz, mancher Torf), mit wachsendem Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt entstehen brennbarere Gase, die Kohlenausbeute wird grösser und das bei der Destillation entstehende Wasser pflegt ammoniakalisch zu sein (Braunkohle und namentlich Steinkohle).

Benutzung der Brennstoffe.

In der Technik benutzt man entweder die rohen Brennmaterialien direct zur Feuerung oder man unterwirft sie einer Verkohlung, wobei die Gewinnung der einen hohen pyrometrischen Wärmeeffect gebenden Kohle oder der brennbaren Gase oder der flüssigen Destillationsproducte Hauptzweck sein kann. Häufig werden alle drei Producte gewonnen und weiter nutzbar gemacht.

Werth der dokimastischen Proben.

Ist es gleich nicht möglich, alle Fragen über den praktischen Werth und die Anwendbarkeit von Brennmaterialien auf dokimastischem Wege zu beantworten, so ist derselbe doch in vielen Fällen geeignet, dem Techniker nützliche Winke über die Eigenschaften und den Effect von Brennstoffen zu geben, insofern richtige Durchschnittsproben davon vorliegen. Das Nehmen derselben hat oft die grössten Schwierigkeiten.

Zweck der Proben.

Die dokimastische Untersuchung eines Brennmaterials kann sich auf nachstehende Ermittlungen erstrecken:

1) des physikalischen Verhaltens und der Erscheinungen beim Verbrennen.
2) des Wassergehalts.
3) des Wärmeeffectes, auf welchen die Zusammensetzung des Brennmaterials, der Wasser- und Aschengehalt vorzüglich influiren.
4) des Kohlenausbringens mit oder ohne Berücksichtigung der dabei entstehenden flüssigen und gasförmigen Nebenproducte.
5) des Aschengehaltes der Qualität und Quantität nach.

Physikal. Verhalten etc.

§. 209. Physikalisches Verhalten der Brennstoffe und Erscheinungen beim Verbrennen. Bei Betrachtung eines Brennmaterials an seiner Oberfläche oder im Bruche gewahrt man fremde Einmengungen (Schwefelmetalle, Gyps, erdige Stoffe etc.), Zerklüftungen, im Zusammenhange mit der Zusammensetzung stehende Structurverhältnisse etc. — Durch Reibung einzelner Stücke an einander lässt sich auf den Abgang beim

Transport[1]) schliessen, je nachdem dabei mehr oder weniger leicht Pulver entsteht. Um ein wenigstens relatives Anhalten über die Zerreiblichkeit verschiedener Brennmaterialien zu haben, kann man gleich grosse Mengen derselben gleich lang in Trommeln rotiren lassen, dieselben dann durch ein Sieb mit 1 Quadratzoll Maschenweite schlagen, das Siebfeine wägen und die Cohäsion in Procenten Kohle ausdrücken, welche auf dem Siebe zurückbleibt. — Von der durch das specifische Gewicht bedingten Lockerheit macht man Schlüsse auf den Grad der Entzündlichkeit, die erforderliche Windpressung, den pyrometrischen Wärmeeffect, unorganische Beimengungen[2]) etc. Da die Bestimmung des specifischen Gewichtes in gewöhnlicher Weise durch Wasserverdrängung kein sicheres Anhalten giebt, wenn das Probestück nicht die Beschaffenheit des ganzen Haufwerks repräsentirt, so verfährt man zur Ermittlung desselben meist auf die Weise, dass man ein bestimmtes Volum (Scheffel, Tonne etc.) Brennmaterial zu verschiedenen Malen wägt, aus den erhaltenen Zahlen das Mittel nimmt und dieses ins Verhältniss zu dem Gewichte des Wassers bringt, welches das Messgefäss fasst. Homogenes Material untersucht man am einfachsten mittelst eines NICHOLSON'schen Aräometers. — Die Grösse und Form der Stücke ist von wesentlichem Einfluss auf die Auswahl der Verbrennungsvorrichtung, auf den Raum, der zum Transport erforderlich ist etc. — Wirft man ein Stückchen Brennmaterial in eine heisse Muffel oder grössere Quantitäten (2—4 Pfd.) in ei- bis nussgrossen Stücken in einen mit Holzkohlen bereits angefeuerten und mit einem Dom versehenen Windofen, so lassen sich folgende für die Praxis nicht unwichtigen Erscheinungen wahrnehmen: leichte oder schwere Entzündlichkeit, Verbrennen mit ruhiger oder prasselnder, langer oder kurzer, stark russender oder heller Flamme, mit oder ohne Geruch, Zerspringen oder Cohärentbleiben u. dgl. m. Anthracit wirft man, um denselben auf das Decrepitiren zu prüfen, in einen weissglühenden Ofen.

Nässprobe. **§. 210. Bestimmung des hygroskopischen Wassergehaltes.** Man erwärmt 1 Probircentner zerkleintes Brennmaterial auf einem

1) Ueber Transportfähigkeit einiger Torfsorten: DINGL., Bd. 162. S. 151; B. u. h. Ztg. 1862. S. 328; von Steinkohlensorten: DINGL., Bd. 110. S. 278; BRIX, Untersuchung der Brennstoffe. 1853. S. 33.

2) Prüfung einer Steinkohle auf den Gehalt an Schieferthon. B. u. h. Ztg. 1859. S. 151.

Uhrglase oder im Porzellantiegel bis 118—120° C. im Luftbade (Taf. IV. Fig. 58) oder auf der Trockenscheibe (Taf. IV. Fig. 60) bis 12 Stunden lang, lässt das Gefäss im Chlorcalciumglase (S. 108) erkalten und wiegt rasch. Dann erwärmt man von Neuem, bis die Resultate zweier Wägungen übereinstimmen. Auf die Probe gelegtes weisses Papier darf bei Holz nicht gebräunt sein, weil sonst die angewandte Temperatur zu hoch ist.

Holzkohle und Koks müssen allmälig bis zu 150° C. erhitzt, in dieser Temperatur einige Zeit erhalten und dann, nach dem Erkalten im Chlorcalciumglase, gleich gewogen werden.

Es ist kaum möglich, von einem grössern Haufwerk (Holz, Holzkohlen, Torf etc.) den Nässegehalt richtig zu bestimmen, wenn man nicht den ganzen Haufen austrocknet. Es lassen sich jedoch annähernd richtige Resultate erhalten, wenn man von sehr viel Stücken kleine Proben nimmt und bei sich äusserlich herausstellender verschiedener Beschaffenheit derselben abschätzt, in welchem Verhältniss ungefähr die Mengen der verschiedenen Sorten zu einander stehen, z. B. Grobes und Kleines. Man bestimmt dann dokimastisch den Wassergehalt in den einzelnen Sorten und berechnet aus den erhaltenen Resultaten den mittleren Nässegehalt des ganzen Haufens.

Um von den hygroskopischen Eigenschaften des Brennstoffs Kenntniss zu erhalten, lässt man die Probe nach dem völligen Trocknen und Wägen etwa 24 Stunden liegen und wiegt wieder.

Arten der Wärmeeffecte

§. 211. Bestimmung des Wärmeeffects. Man unterscheidet einen absoluten (Brennkraft), specifischen (Brennkraft) und pyrometrischen Wärmeeffect (Heizkraft). Unter ersterem versteht man die auf eine Einheit (Kohlenstoff) bezogenen relativen Wärmemengen, welche ein bestimmtes Gewicht verschiedener Brennmaterialien beim vollständigen Verbrennen entwickeln kann. Beim specifischen Wärmeeffect bezieht man dieses Verhältniss auf das Volum, während unter pyrometrischem Wärmeeffect der Temperaturgrad begriffen wird, welchen ein Brennstoff bei der vollständigen Verbrennung hervorzubringen vermag. Der pyrometrische Wärmeeffect nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt des Brennmaterials und der Kürze der Verbrennungszeit zu und ist auf letztere also die physikalische Beschaffenheit des Brennstoffs, seine grössere oder geringere Dichtigkeit und die damit zusammenhängende Ent-

zündlichkeit von Einfluss. Auf den absoluten und specifischen Wärmeeffect influirt die Dauer der Verbrennung gar nicht, wohl aber die chemische Zusammensetzung des Brennstoffs.

Während die Verbrennungstemperatur, welche mit einem Brennstoff zu erreichen, von verschiedenen Nebenumständen abhängt und somit ihre Ermittlung selten zu übereinstimmenden Resultaten führt, so kann die Bestimmung des absoluten und specifischen Wärmeeffects der Technik Nutzen gewähren, indem der Werth eines für einen vorliegenden Zweck erforderlichen Brennmaterials von dessen Preis und der nöthigen Menge und letztere wieder vom absoluten oder specifischen Wärmeeffect abhängt.

Es soll im Folgenden nur von den beiden letzteren die Rede sein, da die Ermittlung des pyrometrischen Wärmeeffects [1]) auf dokimastischem Wege nicht geschehen kann.

A. *Bestimmung des absoluten Wärmeeffects (Brennkraft).*

Verschiedene Methoden.

Folgende ältere und neuere Methoden[2]) zur Bestimmung des absoluten Wärmeeffects eines Brennmaterials sind in Anwendung gekommen:

1) Methode von Rumford[3]), Peclet u. A. Bestimmung der Wassermenge von 0° C, welche 1 Gewichtstheil Brennmaterial bis zu 100° C. zu erhitzen vermag, oder der Wassermenge, welche 1 Gewthl. Brennstoff um 1° C. erwärmt. Man nennt die auf letztere Weise erhaltenen Verhältnisszahlen Calorien oder Wärmeeinheiten. Während nach älteren Angaben

1 Gewthl. Wasserstoff 23600 Thle.
1 „ Kohlenstoff 7818 „

Wasser um 1° C. erhitzt, so dass also der absolute Wärmeeffect des Wasserstoffs 3mal so gross ist, als der des Kohlenstoffs, so haben neuerdings Favre und Silbermann dieses Verhältniss zu 34188 : 8086 = 4,2 : 1 gefunden.

2) Methode von Dalton, Laplace und Lavoisier. Bestimmung der Eismenge, welche durch ein bestimmtes Gewichtsquantum Brennstoff zum Schmelzen gebracht wird.

3) Methode von Marcus Bull, Stöckhardt u. A.[4]) Verbrennen einer gewissen Menge verschiedener Brennmaterialien, z. B. 6 Pfd, in einem

1) Ueber die Bestimmung des pyrometrischen Wärmeeffects siehe: Kerl, met. Hüttenkunde. 1861. I, 223.

2) Kerl, met. Hüttenkunde I, 212.

3) Rumford, über die Wärme. Berlin 1805. — Erdm., Journ. f. ökon. Chem. II, 339.

4) Programm der Gewerbeschule zu Chemnitz 1839. S. 29. — Ann. de chym. et physiq. Juillet 1835. p. 225.

gut ziehenden eisernen Stubenofen unter möglichst gleichen Verhältnissen und Beobachtung der Temperatur des Zimmers von 1/4 zu 1/4 Stunde während 4 Stunden an verschiedenen Thermometern, wo dann der absolute Wärmeeffect durch die Summe der erhaltenen Grade ausgedrückt wird. Nach KNAPP fand man bei solchen Zimmerheizversuchen, dass — bei einer äussern Temperatur von 6,8° — 6,2°, bei 15 — 19° C. mittlerer Temperatur der Luft in gleichem Abstand von Decke und Boden des Zimmers und 78—100° C. Temperatur des in den Schornstein entweichenden Rauches — 100 Pfd. lufttrocknes Buchenscheitholz im Effect = 48 Pfd. Stücksteinkohlen = 40—60 Pfd. gemischtem Gries mit 1/17 Wasser angemacht = 44 Pfd. fettem Gries mit 1/17 Wasser = 37 Pfd. ordinairem Gries mit 1/17 Wasser und 1/5 Lehm = 38 Pfd. Gries mit 1/5 Wasser und 1/5 Lehm. — In einem Zimmer von 18 1/2 Fuss Länge, 11 Fuss Breite und 11 Fuss 2 Zoll Höhe mit 2272 Cbfss. Rauminhalt wurden stündlich 1,42 Pfd. Steinkohlen mit 13 % Asche verbrannt, wobei die mittlere Zimmertemperatur 15,4 ° R. und die Temperatur der Aussenluft 0,94 ° R. betrug.

4) Methode von KARMARSCH.[1]) Bestimmung der Wassermenge, welche 1 Pfd. Brennstoff in Dampf zu verwandeln vermag; nach JOHNSON[2]), DE LA BÈCHE und PLAYFAIR[3]) der Wärmemenge zur Erzeugung von 1 Pfd. Dampf aus Wasser von der Temperatur des Siedepunctes; nach BRIX[4]) und HARTIG[5]) der Wassermenge von 0°, welche von 1 Pfd. Brennmaterial in Dampf von resp. 88—92° R. und 150° C. verwandelt wird.

5) Analyse des Brennmaterials und Berechnung der demselben zur vollständigen Verbrennung zuzuführenden Sauerstoffmenge.[6])

6) Methode von BERTHIER.[7]) Für dokimastische Zwecke empfiehlt sich diese Methode wegen ihrer leichten Ausführbarkeit. Sie beruht auf dem sogenannten WELTER'schen Gesetz, dass die absoluten Wärmeeffecte verschiedener Brennmaterialien in demselben Verhältniss stehen, wie die zur vollständigen Verbrennung derselben erforderlichen Sauerstoffmengen.

BERTHIER's Verfahren.

Theorie.

Man hat bei älteren Versuchen (S. 442) zur Ermittlung der Wärmeeffecte von C und H auf verschiedenen Wegen gefunden, dass dieselben in dem Verhältniss von 1 : 3 stehen und auch die Sauerstoffmengen, welche diese beiden Stoffe nach stöchio-

1) Mittheil. des Hannov. Gew.-Ver. 1835. S. 311.

2) LIEBIG's Jahresber. 1850. S. 688. Bgwfd. X, 424.

3) Polyt. Centr. 1849. S. 233. DINGL., Bd. 110. S. 212, 263; Bd. 114. S. 345.

4) BRIX, Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigern Brennstoffe des preuss. Staates. Berlin 1853. — Mittheil. des Hannov. Gew.-Ver. 1853. S. 201. — B. u. h. Ztg. 1854. S. 5. — Berggeist 1859. Nr. 15.

5) HARTIG, Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens. Leipzig 1860.

6) SCHEERER's Metallurgie I, 139, 284. — Berggeist 1859. Nr. 15, 16. — B. u. h. Ztg. 1857. S. 382.

7) BERTHIER's analyt. Chem., deutsch v. KERSTEN. I, 207.

metrischer Berechnung zur vollständigen Verbrennung bedürfen, nahezu dasselbe Verhältniss zeigen, und daraus hat sich obiges Gesetz ergeben.

Werth der Probe.

Neuerdings hat das Gesetz seine Gültigkeit verloren, indem nach den genauen Versuchen von FAVRE und SILBERMANN (S. 442) sich die absoluten Wärmeeffecte von C und H wie 1 : 4,2 verhalten und es fallen die nach dem BERTHIER'schen Verfahren ermittelten Wärmeeffecte etwas zu niedrig aus, nähern sich aber der Wahrheit um so mehr, je ärmer an freiem Wasserstoff und je kohlenstoffreicher das Brennmaterial ist, so dass, wie Versuche von v. HAUER[1]), SCHWARZ[2]), STÖLZL[3]) u. A. ergeben haben, bei richtiger Ausführung des bequemen und raschen Verfahrens von BERTHIER Resultate erhalten werden, welche in der Praxis völlig brauchbar sind. Nach v. HAUER ist z. B. der Fehler etwas grösser bei gut backenden Steinkohlen mit mehr nutzbarem Wasserstoff, dagegen verschwindend klein bei allen jüngeren Braunkohlen mit wenig freiem Wasserstoff, in allen Fällen aber die Differenz für die Praxis von dem durch die Analyse zu erhaltenden genaueren Resultate völlig unfühlbar. SCHWARZ erhielt bei einem Torf nach der BERTHIER'schen Probe 17,76 Blei und nach der Berechnung aus der Elementaranalyse würden 18,98 Blei erfolgen. Auch giebt die Probe allgemein gültige Werthe an, während z. B. die Brennwerthbestimmung nach der Menge des verdampften Wassers sich nur auf einen speciellen Fall bezieht.

Verfahren.

Man mengt 1 Grmm. (von Graphit $^1/_2$ Grmm.) auf einer empfindlichen Wage genau abgewogenes, möglichst feinzertheiltes Brennmaterial innig mit 40—50 Grmm. sehr feiner, wohl durch Seide gesiebter, von metallischen Bleitheilen freier Bleiglätte, thut das Gemenge in eine Bleitute, bedeckt dasselbe mit noch 20—25 Grmm. Glätte, setzt die nur bis etwa zur Hälfte anzufüllende bedeckte Tute vorsichtig, so dass nicht durch Kippen Brennmaterialtheile entblösst werden, in einen vorher bis zur Rothgluth erhitzten Muffel- oder Windofen und bringt ihn möglichst rasch zum Rothglühen, wobei aus der Glätte durch die organischen Bestandtheile des Brennstoffs um

1) Oestr. Ztschr. 1853. S. 34; 1856. S. 249. — Jahrb. d. geolog. Reichsanst. 1864. XIV, 81.

2) Polyt. Centr. 1861. S. 480.

3) Polyt. Centr. 1858. S. 123.

so mehr metallisches Blei reducirt wird, je mehr brennbare Bestandtheile derselbe enthält. Bei Anwendung eines Windofens stellt man die Tute auf einen Untersatz, umgiebt sie allmälig bis nahe zur Mündung mit glühenden Kohlen, bedeckt, nachdem die anfangs schäumende Masse geschmolzen, den Tiegel ganz mit glühenden Kohlen und giebt noch eine etwa $^1/_4$ Stunde dauernde starke Hitze, worauf man den Tiegel herausnimmt, so dass die ganze Operation $^3/_4$—1 Stunde dauert. Zu Anfang kann nämlich 5—6 Min. lang bei Zersetzung der organischen Substanz in Folge der ungestümen Gasentwicklung ein lebhaftes Aufwallen der Masse stattfinden, welches wohl durch öfteres Abnehmen des Deckels beschwichtigt wird, wenn die Masse überzusteigen droht.

Nach dem Erkalten wird der Bleikönig vorsichtig entschlackt, anhaftende Glätte abgebürstet und die abgeschlagene Glätte auf Metallkörnchen untersucht. Spröde Bleikönige enthalten in Folge einer nicht hinreichenden Temperatur beim Schmelzen Glätte mechanisch eingeschlossen. Die erhaltene Bleimenge ist dem jedesmal absorbirten Sauerstoff und somit dem absoluten Wärmeeffect proportional. Bei Vergleichung der auf diese Weise gefundenen Wärmeeffecte nimmt man gewöhnlich den Kohlenstoff als Einheit an, welcher die 34fache Menge Blei reducirt.

Vorsichtsmassregeln

Um möglichst genaue Resultate zu erzielen, müssen folgende Vorsichtsmassregeln beobachtet werden:

a) Das Brennmaterial muss in möglichst feinzertheiltem Zustande mit der sehr feingeriebenen Glätte innig vermengt werden, damit sich keine brennbaren Theile der vollständigen Oxydation entziehen. Holz zerkleint man mit einer sehr feinen Säge, Torf durch Pulvern, Raspeln, Zerschneiden etc., spröde Brennstoffe (Holzkohle, Koks, Steinkohlen etc.) durch Pulvern.

b) Da 1 Thl. Kohle das 34fache Blei reducirt, so muss zur Vermeidung grösserer Differenzen das Probirgut genau eingewogen werden, und zwar für jede Probe 2—4fach, um bei nicht ganz genau stimmenden Proben einen richtigen Durchschnitt nehmen zu können. Gut gerathene Proben stimmen gewöhnlich bis auf 1 Decigramm überein.

c) Manche Brennstoffe (Holz, jüngere Torfe) können sich zersetzen, bevor noch die zur Einwirkung der Bleiglätte auf die flüchtigen Producte erforderliche Temperatur erreicht ist, in Folge dessen die reducirte Bleimenge zu gering ausfällt. Solche

Proben flammen wohl. Holz und jüngerer Torf sind diesem Uebelstande mehr unterworfen, als Steinkohle, weil sich letztere fein pulvern lässt und erst in höherer Temperatur zersetzt, als erstere. Verkohlte Brennstoffe erleiden solche Verluste nicht, indem die Entwicklung flüchtiger Substanzen erst bei hoher Temperatur beginnt, in welcher das Bleioxyd völlig reactionsfähig ist.

Um das Entweichen unverbrannter Destillationsproducte thunlichst zu vermeiden, muss man Brennstoff und Glätte möglichst innig mengen und das Gemenge rasch erhitzen, damit Reduction der Glätte und Zersetzung des Brennstoffs möglichst gleichen Schritt gehen, oder ein Reductionsmittel anwenden, welches schon bei niedrigerer Temperatur wirkt, als Glätte.

Als ein solches hat FORCHHAMMER[1]) Bleioxychlorid vorgeschlagen, welches durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Glätte und 1 Thl. Chlorblei erhalten wird. Dasselbe erzeugt man sich dadurch, dass man 1 Pfd. Glätte mit 1 Pfd. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. zur Trockne dampft oder eine Auflösung von 1 Thl. Bleizucker in 3 Thln. Wasser so lange mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das Chlorblei wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Glätte in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen und die Schmelze gepulvert.

Die Ausführung der Probe mit dem 50—60fachen Oxychlorid geschieht am besten in einem Porzellantiegel, den man in einen hessischen Tiegel stellt (Thontiegel gehen leichter durch), in vorhinniger Weise. Das Schmelzen ist meist schon nach 10 Min. beendigt, wenn Dämpfe von Chlorblei sich zeigen.

Ein Schmelzen in einem von oben angeheizten Windofen (S. 59) wirkt der Verflüchtigung unzersetzter Producte entgegen, indem die Glätte von oben herab flüssig wird.

Trotz aller Vorsichtsmassregeln und selbst bei übereinstimmenden Bleikönigen können letztere bei Untersuchung von Holz etwas zu leicht ausfallen. Dieses ist auch der Fall in Folge einer Verflüchtigung von Blei, wenn man eine zu hohe oder lange Schmelzhitze giebt.

d) Die Reduction des Bleioxyds durch in den Tiegel eindringende Ofengase, welches weniger leicht in Muffel- als in Windöfen stattfindet, muss in letzteren dadurch thunlichst ver-

1) Bgwfd. XI, 30.

mieden werden, dass man grössere Kohlenstücke in lockerer Lage erhält, damit die erzeugten Gase ohne Widerstand entweichen können. Auch schützt eine Decke von Glas über der Glätte.

Reduction der Bleimengen auf Wärmeeinheiten.

Um die Bleimengen auf Wärmeeinheiten oder Calorien (S. 442) zu reduciren, muss in Berücksichtigung gezogen werden, dass 1 Thl. Kohlenstoff 34 Thle. Blei reducirt und nach DESPRETZ das 7818fache, nach FAVRE und SILBERMANN das 8086fache Wasser um 1° C. erhöht; letztere Zahlen sind durch 34 zu dividiren, wonach jeder durch Kohlenstoff reducirte Theil Blei resp. 230 oder 238 Wärmeeinheiten entspricht.

Nennt man P die von 1 Grmm. Brennstoff reducirte Bleimenge, so bezeichnet $\frac{P}{34}$ die Quantität Kohlenstoff, welche 1 Grmm. Brennstoff hinsichtlich des absoluten Wärmeeffects entspricht, und $\frac{P}{34}$ 7818 oder $\frac{P}{34}$ 8086 die Anzahl Wärmeeinheiten, welche 1 Grmm. dieses Brennmaterials liefert.

Correction des Resultates wegen eines Wassergehaltes.

Da bei der BERTHIER'schen Probe das Wasser durch die Ofenhitze ausgetrieben wird, bevor der Brennstoff eine Reduction der Glätte bewirkt, während im Grossen ein Theil des Brennmaterials zur Verdampfung des Wassergehaltes verwandt wird, so giebt die BERTHIER'sche Probe den absoluten Wärmeeffect zu hoch an. Derselbe wird richtiger gefunden, wenn man von der beim Versuche gefundenen Bleimenge den Werth $\frac{A \cdot 34}{11,8}$ abzieht, in welchem A die in Grmm. Brennstoff enthaltene Wassermenge und 11,8 das Gewicht Wasser bezeichnet, welche 1 Thl. reine Kohle verdampft.

Correction wegen eines Schwefelkiesgehaltes.

Schwefelkies, FeS^2, welcher sich häufig in Steinkohlen und auch in Braunkohlen findet, reducirt aus Glätte unter Bildung von schwefliger Säure und Eisenoxydul metallisches Blei (S. 119), dessen Menge von dem Gewichte des erfolgten Bleikönigs abzuziehen ist. 1 Thl. Schwefelkies reducirt 8,72 Thle. und 1 Thl. in Koks enthaltenes Einfach-Schwefeleisen, FeS, 7,18 Thle. Blei.

Um diese Correction vornehmen zu können, muss der Schwefelgehalt auf analytischem Wege (S. 414) ermittelt und auf FeS^2 und FeS berechnet werden. Auch durch andere Schwefelmetalle, Bleiglanz, Zinkblende, Zinnober etc. wird Glätte reducirt.

Wärmeverlust bei der Verkohlung.

Untersucht man das rohe Brennmaterial und die daraus beim Verkohlen erfolgte Kohle nach dem BERTHIER'schen Verfahren, so repräsentirt die Differenz der dabei gefundenen Bleimengen den absoluten Wärmeeffect, welcher beim Verkohlen verloren geht. Dividirt man die Differenzzahl durch 34, so findet man die den verflüchtigten Substanzen äquivalente Menge reinen Kohlenstoffs.

Beispiel.

Wie die nach dem BERTHIER'schen Verfahren erhaltenen Zahlen zu verwenden sind, möge aus nachstehendem Beispiel hervorgehen: Man verbraucht in einem Puddelofen auf 1 Ctr. Rohschienen 90 Pfd. Steinkohlen; wie viel Braunkohlen werden bei passender Abänderung des Rostes etc. die 90 Pfd. Steinkohlen ersetzen, wenn von ersteren 1 Grmm. 20, von letzteren 26 Grmm. Blei reducirt?

Nach der Proportion $26 : 20 = x : 90$ und $x = \frac{26 \cdot 90}{20} = 117$ ersetzen 117 Pfd. Braunkohlen 90 Pfd. Steinkohlen.

STROHMEYER's Methode.

7) Verfahren von STROHMEYER.[1]) Das Brennmaterial wird nach Art einer organischen Analyse mittelst Kupferoxydes verbrannt, der Rückstand mit Salzsäure und Eisenchlorid behandelt, wobei letzteres durch das entstandene metallische Kupfer zu Eisenchlorür reducirt wird, und dieses mittelst Chamäleons titrirt (S. 355).

B. Bestimmung des specifischen Wärmeeffects.

Specifische Wärmeeffecte.

Die aus einem bestimmten Volumen verschiedener Brennstoffe darstellbaren Wärmemengen ergeben sich aus dem Producte des absoluten Wärmeeffects und des specifischen Gewichtes derselben, welches letztere auf die S. 440 angegebene Weise ermittelt wird.

Beispiel.

Es seien für einen bestimmten Zweck 100 Cubikfuss Steinkohlen von 1,2 spec. Gew., welche 26 Thle. Blei reduciren, verbraucht; durch wie viel Cubikfuss Braunkohlen von 1,15 spec. Gew. lassen sich erstere ersetzen, wenn letztere 20 Thle. Blei reduciren?

Nach der Proportion $26 \times 1{,}2 : 20 \times 1{,}15 = x : 100$ werden 100 Cbfss. Steinkohlen durch 1.6 Cbfss. Braunkohlen ersetzt.

Chemische Vorgänge.

§. 212. Verkohlung der Brennmaterialien. Beim Erhitzen eines rohen Brennmaterials unter Luftabschluss, z. B. in einer Glasretorte mit Vorlage, entweicht zunächst hygroskopisches Wasser, bei steigender Temperatur (z. B. Holz bei 160° C.) beginnt die Zersetzung, es bilden sich zuerst einfachere Moleküle,

1) LIEBIG's Annal. Bd. 117. S. 248.

hauptsächlich Wasser und Kohlensäure, dann condensirt sich in der Vorlage eine wässrige Flüssigkeit, welche bei sauerstoffreichen Gebilden (Holz, Torf) hauptsächlich Essigsäure, bei stickstoffhaltigen (Steinkohlen) Ammoniaksalze enthält, ferner eine dickflüssige, ölige Flüssigkeit, Theer, ein Gemenge verschiedener neuer organischer kohlenstoffhaltiger Moleküle (z. B. Kreosot, Benzol, Naphthalin, Phenyloxydhydrat etc.). Gleichzeitig entstehen Gase, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, ölbildendes Gas, freies Wasserstoffgas etc., und es bleibt eine gewisse Menge Kohle mit den aschengebenden Bestandtheilen zurück. Die Zusammensetzung dieser Gase hängt hauptsächlich davon ab, ob, nachdem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbunden, weniger oder mehr Wasserstoff übrig bleibt. Im ersteren Falle entsteht hauptsächlich Kohlensäure und Kohlenoxydgas (Holz, Torf, jüngere Braunkohle), in letzterem Kohlenwasserstoffgas (ältere Braunkohle, Steinkohle).

Kohlenausbringen.

Das Ausbringen an Kohle hängt wesentlich davon ab, ob man das Brennmaterial rasch zur starken Rothgluth erhitzt oder die Temperatur allmälig steigert. In ersterem Falle erhält man weniger Kohle und an Kohlenwasserstoff reichere, mit hellerer Flamme brennende Gase, als in letzterem, indem das hygroskopische Wasser zur Vergasung von Kohlenstoff mit beiträgt, während bei langsamem Erhitzen das Wasser bereits entwichen ist, wenn die Zersetzung beginnt.

Zur Erzielung vergleichbarer Resultate zwischen verschiedenen Brennmaterialien muss deshalb die Verkohlung unter gleichen Verhältnissen ausgeführt werden und es empfiehlt sich, jedesmal zwei Versuche zu machen, den einen bei allmälig, den andern bei rasch steigender Temperatur.

Zusammensetzung der Kohle.

Die zum Verkohlen angewandte Temperatur übt auch einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Kohle aus, indem mit abnehmender Temperatur der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt zunimmt. Selbst bei höchster Temperatur dargestellte Kohle enthält noch geringe Mengen dieser Elemente. Ausserdem enthält die Kohle stets Asche, deren Gehalt abgezogen werden muss. Je nachdem nun die Kohle allein oder auch die übrigen Destillationsproducte bei der Verkohlung bestimmt werden sollen, weicht das Probirverfahren etwas ab.

Kohlengehalt.

A. Bestimmung des Kohlengehaltes. Dieselbe kann in unverkohlten und verkohlten Brennstoffen geschehen.

Rohe Brennstoffe.

1) Bestimmung der Kohlenmenge in rohen, unverkohlten Brennmaterialien. 1—2 Probircentner (5—10 Grmm.) Probirgut (Holz in Spänchen zerschnitten, spröde Brennstoffe als Pulver) werden in einer bedeckten Bleitute allmälig bis zur sehr starken Rothgluth erhitzt und diese Temperatur etwa 1/2 Stunde erhalten, bis die Probe nicht mehr flammt. Nach dem Erkalten bei Luftabschluss wird die hygroskopische Kohle rasch gewogen. Genauere Resultate erhält man, wenn man das Glühen in einem tarirten bedeckten Platintiegel (bei schwefelkieshaltigen Brennstoffen in einem Porzellantiegel) vornimmt, welcher in einen Thontiegel gestellt und zwischen den beiden Deckeln mit Kohlenstückchen gefüllt wird, damit nicht oxydirende Gase ins Innere des Tiegels dringen. Man lässt den noch warmen Tiegel über Chlorcalcium oder Aetzkali erkalten und wiegt diesen dann rasch. Aus dem Aussehen des Rückstandes, ob derselbe beim Glühen zusammengebacken, aufgebläht oder sandig geblieben ist, lassen sich, z. B. bei Stein- und Braunkohlen, nützliche Schlüsse auf die Anwendbarkeit des Brennstoffes machen.

Berücksichtigung des Aschengehalts.

Um den wirklichen Kohlengehalt zu finden, muss der Aschengehalt des verkohlten Rückstandes in Abzug gebracht werden. Das Resultat fällt um so genauer aus, je mehr die Zusammensetzung der erdigen Bestandtheile in der Kohle mit der in der Asche übereinstimmt, z. B. bei Holz. Bei Torf dagegen, welcher Gyps enthält, verwandelt sich letzterer beim Verkohlen in Schwefelcalcium, welches aber beim Verbrennen des Kohlenstoffes zur Ermittlung des Aschengehalts wieder in schwefelsauren Kalk übergeht. Einen ähnlichen unvermeidlichen Fehler geben Schwefelkies enthaltende Steinkohlen, deren Glührückstand metallisches Eisen, Eisenoxydul, Einfachschwefeleisen oder Schwefelcalcium enthält, während in der durch Verbrennen des Rückstandes erhaltenen Asche sich hauptsächlich nur Eisenoxyd und schwefelsaurer Kalk vorfinden. Dieser Fehler lässt sich dadurch annähernd ausgleichen, dass man auf Grund der Aschenanalyse die vom Eisen und Schwefel während der Einäscherung aufgenommenen Sauerstoffmengen zu bestimmen sucht.

Resultate im Grossen.

Je nachdem im Grossen die Verkohlung der Brennstoffe bei Luftabschluss oder beschränktem Luftzutritt geschieht, weichen die dabei erhaltenen Resultate von den Ergebnissen der Probe mehr oder weniger ab.

Verkohlte Brennstoffe.

2) Bestimmung des Kohlenstoffs in verkohlten Brennstoffen. 1 Probircentner (5 Grmm.) gepulverte Kohle oder Koks wird bei langsam steigender Temperatur getrocknet (S. 441) und im völlig trocknen Zustande im Platintiegel in vorhin angegebener Weise (S. 450) ausgeglüht. Bei nicht vorheriger Austrocknung und etwas schnell gesteigerter Temperatur wirkt das hygroskopische Wasser theilweise auf den Kohlenstoff ein und erhöht den Verlust (S. 449).

Flüchtige Bestandtheile.

B. Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile.[1]) Dieselben ergeben sich entweder aus der Differenz, wenn man den beim Verkohlen erhaltenen Rückstand von der angewandten Menge Probirgut in Abzug bringt, oder man bestimmt sie direct durch möglichst schnelles Erhitzen von etwa 5 Grmm. Substanz in einer Retorte von strengflüssigem Glase bis zur Kirschrothgluth, Condensiren der flüssigen Producte (Theer und Wasser) in einer kühl gehaltenen tarirten Vorlage und Einleiten der gasförmigen Producte unter Quecksilber in eine graduirte Glasröhre. Durch Schütteln des Gases mit Barytwasser und essigsaurem Bleioxyd lässt sich eine Reinigung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas erzielen und der wieder gemessene Rückstand giebt den Gehalt an brennbaren Gasen (Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas).

Um die Menge der nicht brennbaren und brennbaren Gase annähernd zu bestimmen, empfiehlt Tunner[2]), das pulverisirte Brennmaterial in einem tarirten Thontiegel mit einer Oeffnung im gut passenden Deckel langsam und gleichmässig in der Nähe einer Kohlengluth zu erhitzen, um die Feuchtigkeit auszutreiben. Dann erhitzt man stärker, ohne aber Glühhitze zu erreichen, und untersucht die entweichenden Gase öfters mit einem brennenden Holzspan auf ihre Brennbarkeit. Sobald sie entzündlich sind, nimmt man den Tiegel vom Feuer, lässt erkalten und wiegt schnell den Tiegel, wo dann der Gewichtsverlust die Menge der unbrennbaren, hauptsächlich aus Wasserdampf bestehenden Gase repräsentirt. Hierauf erhitzt man den Tiegel allmälig bis zur Rothglühhitze und unterhält diese so lange, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Wiegt

1) Marsilly, über die Gase bei der Verkohlung von Steinkohlen, Torf etc. in den Ann. d. min. 3 livr. de 1865. p. 290.

2) Tunner, Stabeisen- u. Stahlbereitung. 1858. I, 38.

man alsdann den erkalteten Tiegel wieder, so stellt der neue Gewichtsverlust die Menge brennbarer Gase dar.

Aschengehalt.

§. 213. Bestimmung des Aschengehalts. Der bei der Verkohlung erhaltene Rückstand (S. 450) wird je nach seiner Dichtigkeit im mehr oder weniger stark gepulverten Zustande auf einem Röstscherben unter der Muffel so lange geglüht, bis alle kohligen Theile verbrannt sind und keine Gewichtsveränderung mehr stattfindet. Damit ein Kalkgehalt nicht zum Theil im kohlensauren und zum Theil im ätzenden Zustande zurückbleibt, erhitzt man zur Erzielung des letzteren, so wie auch zur Umwandlung vorhandenen Schwefelcalciums im schwefelsauren Kalk gegen das Ende hinreichend hoch.

Es ist zweckmässiger, rohe Brennmaterialien vor der Einäscherung zu verkohlen, weil beim directen Verbrennen leicht Verluste durch Bildung von Flugasche entstehen oder dieselben sich stark aufblähen. Die Beschaffenheit der Asche (Farbe, Frittung, Schmelzung etc.) kann Schlüsse auf die Verwendbarkeit des Brennstoffs zu einem vorliegenden Zweck oder die Auswahl einer passenden Verbrennungsvorrichtung gestatten. Ueber ihre chemische Einwirkung auf damit in Berührung kommende Schmelzmaterialien und Producte (z. B. ein Phosphorgehalt des Torfs, ein Schwefelgehalt von Braun- und Steinkohlen) kann nur eine chemische Analyse Aufschluss geben.

Rohe Brennstoffe.

§. 214. Dokimastisches Verhalten der rohen Brennmaterialien. Die rohen flammegebenden Brennstoffe haben nachstehende Zusammensetzung, Wärmeeffecte etc.

Holz.

1) Holz. Völlig trocken enthält dasselbe 4 % Saft und 96 % Holzfaser, letztere bei verschiedenen Hölzern bestehend aus 48,18—52 % C, 5,3—6—8 % H und 43,5—45,5 % O, also letztere beiden nahezu in dem Verhältniss, wie sie Wasser bilden. Lufttrocknes Holz enthält 18—20 % hygroskopisches Wasser und 82—80 % Holzsubstanz oder — da letztere nahezu zur Hälfte aus C, zur andern Hälfte aus O und H in dem Verhältniss, wie sie Wasser bilden, besteht — 40 % C incl. Asche, 40 % chemisch gebundenes Wasser und 20 % hygroskopisches Wasser; zersetzt sich bei 160° C., giebt bei rascher Verkohlung 12—17, bei langsamer bis 25—28 Gewichtsprocente und 60—80 Volumprocente und mehr Kohle; Schwinden in der Länge 8—10, im Ganzen 15—25 %. Aschengehalt 0,2—2,0, durchschnittlich 1—1,5 %, bestehend aus $\dot{K}$, $\dot{Na}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, $\overline{\dddot{Al}}$, $\overline{\dddot{Fe}}$, $\overline{\dddot{Mn}}$ und $\ddot{C}$, $\overline{\ddot{\dddot{P}}}$,

$\bar{Si}$, $\bar{S}$, hauptsächlich kohlensauren Alkalien und kohlensaurem Kalk, wie nachstehende Analysen ergeben:

	HERTWIG.		HENNEBERG.		
	Tannen-holz.	Buchen-holz.	Buchenholz auf Kalk.	Buchenholz auf Gyps.	Buchenholz auf Sandst.
Kohlensaures Kali . . .	11,30	11,72	6,7	14,6	4,7
„ Natron . .	7,42	12,37	11,0		3,2
Schwefelsaures Kali . .	—	3,49	4,4	3,4	23,3
Chlornatrium	—	—	0,7	Spr.	5,0
Kohlensaure Kalkerde . .	50,94	49,54	27,4	30,9	25,1
Magnesia	5,60	7,74	17,7	12,2	12,6
Phosphors. Kalk	3,43	3,32	15,6	9,7	10,9
„ Magnesia . .	2,90	2,92			
„ Eisenoxyd . .	1,04	0,76			
„ Thonerde . .	1,75	1,51			
„ Manganoxydul	—	1,59			
Kieselsäure	13,37	2,46	16,19	28,7	12,4

VONHAUSEN fand in:

	Buche			Kiefer		
	Scheit-holz.	Prügel-holz.	Reis-holz.	Scheit-holz.	Prügel-holz.	Reis-holz.
Kali	13,15	12,52	11,81	12,23	12,63	14,06
Natron	3,09	1,72	1,82	0,44	2,34	1,83
Kalk	39,78	37,86	40,18	50,26	47,50	38,11
Magnesia . . .	10,08	13,40	9,05	8,43	8,29	9,82
Eisenoxyd . . .	0,52	0,27	0,59	0,61	0,64	0,94
Manganoxyd . .	0,92	1,07	0,59	0,39	0,76	0,28
Schwefelsäure .	0,46	0,55	0,99	1,07	1,59	1,60
Chlor	0.07	0,05	0,11	0,03	0.09	0,06
Kieselsäure . .	6,26	5,53	8,25	2,44	2,72	5,07
Kohlensäure . .	19,60	17,41	16,31	19,03	17,75	17,13
Phosphorsäure .	6,05	9,61	10,29	5,05	5,67	11,09

Nach BÖTTINGER enthielt Buchenholzasche 78,73 % in Wasser unlösliche und 21,27 % lösliche Bestandtheile, welche letzteren aus 15,40 $\dot{K}\ddot{C}$, 2,27 $\dot{K}\bar{S}$, 3,40 $\dot{Na}\ddot{C}$ und 0,20 Na Cl bestanden.

BERTHIER fand in der Asche von Weissbuchenholz 18,9, von Eichenholz 12,0, von Lindenholz 10,8, von Erlenholz 18,8, von Tannenholz 25—50, von Birkenholz 16 und von Ahornholz 15 —25 % in Wasser lösliche Bestandtheile.

1 Thl. lufttrocknes Holz reducirt 12,5—15, durchschnittlich 13,95 Thle. Blei, entsprechend 3200 Wärmeeinheiten oder 0,41 %

reinem Kohlenstoff. Specifisches Gewicht 0,365 (Schwarzpappel) bis 0,769 (Hainbuche), z. B. Buche 0,591, Eiche 0,708, Fichte 0,472, Kiefer 0,550, Tanne 0,555.

Torf.

2) Torf. In seiner Zusammensetzung je nach dem Alter und seinem Aschengehalt sehr schwankend, besteht im lufttrocknen Zustande durchschnittlich aus 75 % fester Torfmasse, incl. 1—2 % Asche und 25 % hygroskopischem Wasser. Da die feste Torfmasse durchschnittlich 60,63 % C, 6,04 H und 33,32 O, oder, wenn man allen Sauerstoff mit Wasserstoff zu chemisch gebundenem Wasser vereinigt annimmt, 60 % C, 2 H und 38 chemisch gebundenes Wasser enthält, so besteht der lufttrockne Torf ohne Berücksichtigung des Aschengehalts aus 45 C, 1,5 H, 28,5 chemisch gebundenem Wasser und 25,0 hygroskopischem Wasser. Beginnt bei 120° C. sich zu zersetzen und entzündet sich bei 250° C.; Kohlenausbringen 14—40—70 Gewichtsprocente; Aschengehalt 1—30 %, selten weniger als 6 %, meist nicht über 12—18 %. Die Torfasche enthält keine oder wenig Alkalien, gewöhnlich viel Kieselsäure in Form von durch Säuren leicht zersetzbaren Silicaten, ausserdem Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und als Basen Kalkerde, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia. Nach VOGEL variirt der Kieselsäuregehalt von einigen Procenten bis 30 % und darüber, kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk 20—45 %, selten auf 8 % heruntergehend, Magnesia 1—10, selten bis 15 %, Thonerde 0,2—5 %, Eisenoxyd bis 30 %, Phosphorsäure bis 2,5 % und Alkalien Spuren bis 3 %. Für die Roheisenerzeugung ist besonders ein Phosphor- und Schwefelgehalt zu beachten, welch ersterer von basisch phosphorsaurem Eisenoxyd, letzterer von Gyps, seltener von Schwefelkies herrührt; es enthalten jedoch manche Torfsorten von letzterem oder von Kupferkies so viel, dass sie als Vitriolerze benutzt werden können (Moel-Hafod-Owen in Nordwales).

Die Zusammensetzung einiger Torfaschen ergiebt nachstehende Zusammenstellung:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Kali	1,323	0,461	0,491	0,247	1,14	4,57	8,64	1,477	0,785
Natron . . .	1,902	1,399	1,670	0,496	0,52			0,692	0,016
Kalkerde . .	36,496	40,920	33,037	24,944	18,37	13,87	16,48	43,291	75,657
Magnesia . .	7,634	1,611	7,523	1,285	1,53	14,25	22,33	0,975	5,473
Thonerde . .	5,411	3,793	1.686	0,3[illegible]0	45,48	12,49	12,73	0,678	1,250
Eisenoxyd . .	15,608	15,969	13,281	19,405	7,46	12,06	7,50	17,383	4,719
Phosphorsäure	2,571	1,406	1,438	0,242	1,60	5,2[illegible]	6,33	4,135	2,041
Schwefelsäure	14,0[illegible]2	14,507	20,076	10,742	4,32	—	—	25,570	13,646
Salzsäure . .	1,482	0,983	1,747	0,335	—	—	—	—	—
Kieselsäure, aufschliessbar	3,595	1,111	2,148	1,082	20,17	35,53	24,57	0,775	1,204
Kieselsäure, nicht aufschl.	2,168	2,107	7,683	26,789				—	—
Kohlensäure	7,761	15,040	8,340	13,890	—	—	—	—	—
Chlor . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,310	0,241
Unlösliches . .	—	—	—	—	—	—	—	4,714	4,968

a — d irländischer Torf nach Kanes. *e* Presstorf vom Kälbermoor in Bayern nach Schwarz. *f* u. *g* Torf von Alexishütte bei Lingen und zwar resp. vom Wietmarschen und Fuhelmoor nach Brauns. *h* u. *i* Torf aus der Dorpater Gegend.

Nach Berthier reducirten französische Torfsorten 8—15,3, nach Winkler erzgebirgische 11,9—18,8, nach Griffith irländische 25—27, oberharzer mit 0,5—5 % Asche 11—18 Thle. Blei. Spec. Gew. 0,113—1,00, bei Presstorf 1,3—1,8.

3) Braunkohlen. Die feste organische Masse enthält je nach dem Alter der Kohle (faserige, erdige und muschlige) 60—75 C, 5 H und 35—20 O, oder, wenn man den Sauerstoff mit Wasserstoff vereinigt annimmt, 60—75 C, 1—3 H und 39—22 $\dot{H}$. Lignit und bituminöses Holz nähern sich in ihrer Zusammensetzung dem Torf oder Holz.

Braunkohlen.

Lufttrockne Braunkohle enthält durchschnittlich 20 % Wasser und besteht aus 48—60 C, 1—3 H, 31—17 chemisch gebundenem $\dot{H}$ und 20 hygroskopischem $\dot{H}$, welcher letztere Gehalt noch höher steigen kann. Der Aschengehalt beträgt 0,5—50, durchschnittlich 5—10 %; die Zusammensetzung der Asche unterscheidet sich von der Torfasche hauptsächlich durch den fehlenden Phosphorsäuregehalt, wogegen aber Schwefelsäure in Folge eines Schwefelkiesgehalts der Kohle in grösserer Menge auftreten kann. Eine Braunkohlenasche von Artern enthielt nach Kremers: 0,99 $\dot{K}$, 1,72 $\dot{Na}$, 20,56 $\dot{Ca}$, 2,16 $\dot{Mg}$, 29,50 $\dddot{\overline{Al}}$, 32,78 $\dddot{\overline{Fe}}$, 9,17 $\dddot{S}$, 3,12 $\ddot{Si}$.

Braunkohlen geben beim Verkoken 28—50 % Koks und reduciren bei 1,15—1,32 spec. Gew. 14—26 Thle. Blei.

Steinkohlen. 4) Steinkohlen. Nach SCHEERER haben die verschieden alten Steinkohlenarten nachstehende durchschnittliche Constitution:

	C.	H.	Chem. geb. H.	Hygrosk. H.	Asche.	1 Thl. reducirt Blei..	Specifisches Gewicht.
Anthracit	85	3	2	5	5	26—33	1,41—1,50
Backkohle . . .	78	4	8	5	5	23—31	1,13—1,36
Sinterkohle . . .	75	4	11	5	5	19—27	1,13—1,30
Sandkohle . . .	69	3	18	5	5	21 31	1,05—1,34

Es steigt der Kohlenstoffgehalt in Anthraciten auf 98, in Backkohlen auf 85—90, in Sinterkohlen auf 85 und in Sandkohlen auf 78 %. Der Gehalt an hygroskopischem Wasser schwankt zwischen 1—12, das Ausbringen an Koks zwischen 60—95, durchschnittlich 75 % und der Aschengehalt zwischen 4—30 %, und zwar für beste Steinkohle 4—8, für mittlere 8—14 und für schlechte über 14 % bei $^1/_2$—2 % Schwefel. Anthracite enthalten zuweilen nur bis 1 % Asche und darunter.

Nach PETERS lassen sich die Steinkohlen wie folgt classificiren:

	Langflammige Kohlen.			Kurzflammige Kohlen.		
	a. Magere Flammk.	*b.* Sinternde Flammk.	*c.* Backende Flammk.	*d.* Fett-kohle.	*e.* Ess-kohle.	*f.* Anthracit-kohle.
	Mittlere Zusammensetzung der organischen Theile:					
C	80,88	83,36	84,79	89,02	90,75	91,91
H	5,25	5,39	5,16	5,07	4,54	4.04
O u. N	13,87	11,25	10,05	5,91	4,71	4,05
	Durchschn. theoret. Ausbringen an Koks:					
	65 %	65 %	75 %	80 %	85 %	90 %
	Durchschn. theoret. Heizeffect der organischen Theile:					
	14,38	15,05	15,22	16,12	16,22	16,05

Die Sorten *a* und *f* sind mager, *b* und *e* sinternd und *c* und *d* backend. Zu den langflammigen Kohlen gehören z. B. diejenigen von Oberschlesien (meist mager), von Waldenburg

(backend und sinternd), von Saarbrücken (mager und sinternd bis schwach backend), aus Westphalen, obere Partie des Beckens (Backkohlen und Gaskohlen); kurzflammig sind die Kohlen in der unteren und mittleren Partie des westphälischen Beckens, sowie in den Bassins der Inde und Worm.

Es eignen sich die Kohlenarten *a*—*e* zu Dampfkesselfeuerung, Puddel- und Schweissofenbetrieb, Hausbrand etc.; *f* Gruskohle für Ziegel- und Kalkbrennerei und Hausbrand, stückreiche feste Kohle auch zur Kesselfeuerung und zum Hohofenbetrieb (Südwales und Pensylvanien). Zur Koksbereitung verwendet man Fettkohlen oder bei weniger Ausbringen backende Flammkohlen und in deren Ermangelung sinternde und magere Sorten. Zur Gasfabrikation dienen am besten die wasserstoffreichen Sorten der sinternden Flammkohlen.

Die Zusammensetzung der Steinkohlenasche nähert sich einem Bisilicat, ist zuweilen noch saurer, enthält selten Arseniate und Phosphate von Kalkerde und Eisenoxyd, dagegen häufig schwefelsauren Kalk, vom Schwefelkiesgehalt der Kohle herrührend, welcher beim Einäschern derselben in Eisenoxyd und schwefelsauren Kalk übergeht; zuweilen findet sich noch Einfachschwefeleisen in der Asche, wie nachstehende Analysen ergeben:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n
Kieselsäure	54	61,60	62,10	65,70	55,41	35,05	35,04	36,15	52,0	45,13	1,70	43,68	53,60
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	—	—	—	22,0	—	—	—	—
Eisenoxyd	7,79	3,80	3,10	2,60	16,06	19,56	19,06	26,26	5,2	25,83	60,79	8,22	5,59
Thonerde	30,92	28,20	29,00	23,60	18,94	26,00	28,01	28,12	14,2	22,47	2,12	39,34	36,69
Kalkerde	1,26	2,60	5,8	—	3,20	5,80	4,53	2,28	2,4	2,80	19,22	5,76	2,86
Magnesia	0,51	1,40		8,1	1,86	1,95	2,14	1,68	0,7	0,52	5,03	3,00	1,08
Manganoxyd	0,64	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,19
Schwefeleisen	0,19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel	—	1,30	—	—	—	—	—	—	1,3	—	—	—	—
Phosphorsäure	—	—	—	—	1,73	—	—	—	—	—	—	—	—
Alkali u. Verl.	3,91	0,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	—	2,04	2,55	2,95	1,36	—	0,60	0,35	—	—
Natron	—	—	—	—	—	0,65	0,95	0,64	—	0,28	0,08	—	—
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	8,45	7,14	3,17	—	2,37	10,71	—	—
Eisen	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	—	—	—	—
Kohlenstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—

a Heinrichshütte bei Hattingen nach PETERS. *b* Poln. Ostrau, nach MAYRHOFER. *c* Mähr. Ostrau nach DEMS. *d* Poln. Ostrau nach QUADRAT. *e* Königshütte, Sattelflötz. *f*-*i* Asche von auf den Kupferhütten zu Swansea gebrauchten Kohlen. *k* Zwickau nach KREMERS. *l* Inde-Revier nach DEMS. *m* und *n* Amerikanische Anthracite.

§. 215. Dokimastisches Verhalten verkohlter Brennmaterialien.

Holzkohlen. 1) Holzkohlen. Die Zusammensetzung der Kohle variirt nach der bei der Verkohlung angewandten Temperatur. Selbst bei der höchsten Temperatur erzeugte Kohle enthält noch kleine Mengen O und H und mit der Höhe der Verkohlungstemperatur nimmt die Aschenmenge zu. Es enthielt z. B. eine bei 340° C. erzeugte Kohle 75,20 C, 4,41 H, 19,96 O und N, 0,48 Asche, eine beim Schmelzpunct des Platins erhaltene 96,52 C, 0,62 H, 0,94 O und N und 1,94 Asche. Die Kohle absorbirt beim Lagern an der Luft 10—20, durchschnittlich 12 % Feuchtigkeit und Gase, hat 0,55—3, durchschnittlich 2,5 % Asche und besteht im abgelagerten Zustande durchschnittlich aus 70,45 C, 1,68 H, 13,10 O, 1 Asche und 13,76 Feuchtigkeit und Gasen. 1 Thl. reducirt 28—33,7 Thle. Blei; spec. Gew. 0,016—0,203.

Torfkohlen. 2) Torfkohle. Giebt beim Glühen 20—25 % flüchtige Stoffe, beim Einäschern 15—20, selten unter 10 und bisweilen über 30 % Asche und re ucirt 18—25 Thle. Blei. Lingener Torfkohlen von Jüngst mit 1,6—2,7 % Asche für den Eisenhohofenbetrieb reduciren 22—25 Thle. Blei. Durchschnittliche Zusammensetzung 34—86 C, 56,4 Asche und 10 H.

Koks. 3) Koks. Bestehen durchschnittlich aus 85—92 C, 3—5 Asche und 5—10 hygroskopischer Feuchtigkeit. Der Aschengehalt schwankt zwischen 1—30 %, Koks mit mehr als 10—12 % Asche gehören schon zu den schlechteren. Die hygroskopische Feuchtigkeit kann auf 16—20 % steigen und beträgt wenigstens 3—4 %. Von Berthier untersuchte Koks reducirten 22,2—28,5 Thle. Blei.

Vergleichungsweise producirt bei gewöhnlichen Feuerungen und bei einer Temperatur des Speisewassers von 50°

1	Pfd.	lufttrocknes Holz . .	2,4	Pfd.	Dampf
1	„	trockner Torf . . .	4,2	„	„
1	„	Torf mit 20 % Wasser	3,1	„	„
1	„	Braunkohle	3,9	„	„
1	„	beste Steinkohle . .	7—9	„	„
1	„	mittlere „ . .	6—7	„	„
1	„	schlechte „ . .	4—6	„	„
1	„	Koks mit 15 % Asche	5,2	„	„

XX. Alaunprobe.

Zusammensetzung des Alauns.

§. 216. Allgemeines. Mit dem Namen Alaun [1]) belegt man eine Reihe von Doppelsalzen von der allgemeinen Zusammensetzung $\dot{R}\,\dddot{S} + \dddot{\bar{R}}\,\dddot{S}^3 + 24\,\dot{H}$, in denen sich sowohl verschiedene Basen, als Säuren vertreten können Die technisch wichtigsten Alaunsorten sind der Kalialaun, $\dot{K}\,\dddot{S} + \dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}^3 + 24\,\dot{H}$ mit 9.09 $\dot{K}$, 10.94 $\dddot{\bar{Al}}$, 33.68 $\dddot{S}$ und 45,49 $\dot{H}$ oder 36.21 $\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}^3$, 18,31 $\dot{K}\,\dddot{S}$ und 45,48 $\dot{H}$ und der Ammoniakalaun, $\dot{N}\,H^4\,\dddot{S} + \dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}^3 + 24\,\dot{H}$ mit 3.77 $\dot{N}\,H^4$, 11.32 $\dddot{\bar{Al}}$, 35.29 $\dddot{S}$ und 49.62 $\dot{H}$ oder 14.55 $\dot{N}\,H^4\,\dddot{S}$, 37.78 $\dddot{\bar{Al}}\,\dddot{S}^3$ und 47,67 $\dot{H}$.

Darstellung des Alauns.

Nur zum geringeren Theil wird Kalialaun aus Rohmaterialien dargestellt, welche schon sämmtliche Bestandtheile für die Alaunbildung enthalten (Alaunsteine, manche Alaunschiefer); meist erhält man denselben, sowie auch den Ammoniakalaun dadurch, dass man Schwefelkies und Thonerde führende Materialien (Alaunschiefer, Alaunerden) verwittern lässt oder röstet, wobei sich schwefelsaure Thonerde bildet, welche man auslaugt. Die Rohlauge wird zur weiteren Concentration eingedampft, auch wohl vorher gradirt und die Gaarlauge behuf Bildung von Alaun mit sogenannten Alaunflüssen in Form von Kalisalzen (neutralem und saurem schwefelsauren Kali, Chlorkalium, seltener Potasche) oder mit schwefelsaurem Ammoniak versetzt, worauf unter öfterem Umrühren (Schütteln) beim Erkalten der Lauge krystallinisches Alaunpulver (Alaunmehl) erfolgt, welches nochmals umkrystallisirt wird.

Zweck der Alaunprobe.

Die Alaunprobe bezweckt nun:

1) die Ermittlung der alaunbildenden Kraft eines Kali- oder Ammoniaksalzes behuf Feststellung seines Werthes;

2) die Bestimmung der Menge Alaunfluss, welche eine gewisse Menge Gaar- oder Mutterlauge zur Alaunbildung verlangt;

3) die Controle des Betriebes im Grossen.

Analytisch chem. Probe.

Durch analytisch-chemische Proben bestimmt man den Kaligehalt in als Alaunfluss angewandten Kalisalzen am genauesten, allerdings aber bei längerer Zeitdauer der Probe.

---

1) Ausführliches über Alaunbereitung in Muspratt-Stohmann's technischer Chemie. 2. Aufl. 1865. Bd. I. S. 42.

Wesen der Probe.

§. 217. Alaunprobe zur Ermittlung der alaunbildenden Kraft des Alaunflusses. Dieselbe beruht darauf, dass eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Alaunflusses mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde in solchem Ueberschuss versetzt wird, dass alles Kali oder Ammoniak des Flusses zur Alaunbildung gelangt. Aus dem Gewichte des präcipitirten gewaschenen, getrockneten und gewogenen Rohalauns, dividirt durch das Gewicht des angewandten Probirgutes, ergiebt sich die Anzahl der Objecte an Rohalaun, welche der Alaunfluss herzugeben vermag.

Werth der Proben.

Giebt gleich diese Probe mit der chemischen Analyse nicht genau übereinstimmende Resultate, so gewährt sie doch, wie langjährige Erfahrungen auf dem Alaunwerke zu Schwemsal[1]) erwiesen haben, in der Praxis ein hinreichendes Anhalten beim Ankauf des Alaunflusses, insofern die Probe immer ganz gleichmässig ausgeführt wird. Geschieht letzteres, so geben die erhaltenen Probenresultate, beziehungsweise die daraus berechneten Zahlenwerthe die richtigen Verhältnisszahlen des wirklichen Kali- oder Ammoniakgehaltes an und haben somit für die Praxis nahezu denselben Werth, wie die durch die chemische Analyse erhaltenen.

Sollen die nach der Alaunprobe gefundenen Gehaltsangaben auf den wirklichen Procentgehalt des Präcipitationsmittels zurückgeführt werden, so bedarfs nur einfacher Versuche mit Salzen, deren Procentgehalt bereits bekannt ist.

Die entstehende Differenz zwischen dem Resultate der ausgeführten Probe und dem der stöchiometrischen Berechnung des Alaunbildungs-Vermögens wird alsdann in entsprechender Weise zur Correctur benutzt.

Verfahren zu Schwemsal.

Zu Schwemsal werden 9 Loth (150 Gramm) des zu untersuchenden Alaunflusses mit dem 12fachen, also 108 Loth (1800 Grm.) dasiger Gutlauge, welche bei 14° R. (17,5° C.) 1,25 spec. Gewicht haben muss, in einem mehr tiefen, als flachen eisernen Gefäss unter stetem Umrühren über Feuer, ohne jedoch zu kochen, aufgelöst. Fühlt man mit einem hölzernen Stabe nichts Ungelöstes auf dem Boden mehr, so giesst man die Lösung in eine geräumige Porzellanschale und lässt dieselbe be-

---

1) Vorstehende und nachfolgende Mittheilungen über die Alaunproben auf dem dem Grafen von Schweinitz gehörenden Alaunwerke Schwemsal bei Düben sind von dem Hüttenverwalter Ernst Metzger daselbst gemacht

deckt in einem Zimmer von 14° R. Wärme erkalten. Unter zeitweiligem Umrühren mittelst eines Spatels behuf Erzeugung von Alaunmehl giesst man nach 24 Stunden die klare Lauge vom Alaunmehl ab und prüft dieselbe durch ferneren Zusatz von 54 Loth (900 Grm.) Gutlauge darauf, ob sich, was bei Salzen mit sehr hohem Kali- oder Ammoniakgehalt wohl der Fall ist, noch Alaunmehl niederschlägt.

Während dessen wird das zuerst präcipitirte Alaunmehl mit einer klaren, bei 14° R. gesättigten Alaunauflösung gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet, desgleichen dann das nach 6stündigem Stehen weiter ausgefallene Mehl.

Das bei 15° R. getrocknete und nicht mehr an Gewicht verlierende Alaunmehl wird gewogen, wo dann das in Lothen ausgedrückte Gewicht, durch 9 dividirt, die Anzahl der Alaunobjecte ausdrückt, welche der untersuchte Alaunfluss bildet. Die Resultate der Probe pflegen bis auf die zweite Decimale unter sich übereinzustimmen.

Die zum Probiren benutzte Schwemsaler Gutlauge erfolgt durch Verdünnen der Gaarlauge mit Wasser. Letztere enthält keine freie Schwefelsäure, dagegen:

24— 27 % schwefelsaure Thonerde
2,9— 6,1 „ schwefelsaures Eisenoxydul
0,7—1,76 „ schwefelsaure Magnesia.

Statt solcher Probelauge kann man auch eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung von käuflicher schwefelsaurer Thonerde nehmen.

Die Resultate dieser Schwemsaler Probe bleiben nur für ganz geringhaltige Alaunflüsse hinter den analytischen Gehaltsangaben zurück, weil dabei verhältnissmässig zu viel Alaun in der Mutterlauge aufgelöst bleibt. Es kommen jedoch bei den jetzigen Conjuncturen so geringhaltige Materialien kaum noch zur Verwendung.

Bei der jetzt meist üblichen Verwendung von Chlorkalium (Digestivsalz) giebt die Schwemsaler Probe bei Salzen von mittlerem Gehalt die Procente an Chlorkalium an, wenn man die alaunbildende Kraft (Object) mit 20 multiplicirt.

Es ergab z. B. ein Chlorkalium von Halle mit 51 % K Cl bei der Alaunprobe 2,50 Objecte, entsprechend 2,5.20 = 50 % K Cl; Chlorkalium von Stassfurt mit 40 % K Cl 1,94 Objecte = 1,94.20 = 38,8 %.

Für sehr reiches oder sehr armes Digestivsalz oder

für andere abweichend zusammengesetzte Alaunflüsse müssen Correctionscoefficienten, welche das Probenergebniss auf den analytisch gefundenen Procentgehalt zurückführen, durch Versuchsproben mit Materialien von bekannter Zusammensetzung ermittelt werden.

§. 218. Alaunprobe zur Ermittlung des Bedarfs an Alaunfluss bei der Präcipitation der Laugen. Man will durch diese Probe

Prüfung der Gaarlauge.

1) bestimmen, welches Minimum von Alaunfluss nöthig ist, um aus einem gewissen Volumen Gaarlauge die darin enthaltene schwefelsaure Thonerde an schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniak zu binden. Steht erfahrungsmässig dieses Verhältniss fest, so braucht man nur die in ihrer Zusammensetzung sich gewöhnlich wenig ändernde Gaarlauge immer mit dem Minimum von Alaunfluss in möglichst concentrirter Lösung zu beschicken. So rechnet man z. B. in Schwemsal auf 230 Cbfss. (7,11 Cbmet.) heissen Gaarsod mit 1,34 spec. Gew. 90 Alaunobjectcentner als Zuschlagsquantum.

Schwemsal.

Goslar.

Auf dem Vitriolhofe zu Goslar schüttet man in jede von 5 kleinen bleiernen Pfannen ½ Quart (0,49 Liter) Gutlauge, erwärmt dieselbe auf einer Kochplatte, setzt der Reihe nach 5, 10, 15, 20 und 25 Quint (1 Quint = 5 Gramm) Kali-Alaunfluss hinzu, bringt unter Erwärmen, nicht Kochen, zur vollständigen Lösung, giesst den Inhalt der Bleigefässe in 5 Porzellanschalen und lässt während 24 Stunden an einem kühlen Orte Alaun daraus auskrystallisiren. Dieser wird zwischen Löschpapier getrocknet, bis auf Zehntel-Quint ausgewogen und die Differenz zwischen den 5 Gewichten ermittelt, wo man diejenige Probe zum Anhalten nimmt, bei welcher zuletzt die Differenz über 5 Quint beträgt.

Ergeben sich z. B. folgende Zahlen:

Probe.	Angewandter Alaunfluss.	Erfolgter Alaun.	Differenz.
Nr. 1.	5 Qt.	20 Qt.	15
2.	10 „	35 „	
3.	15 „	45 „	10
4.	20 „	50 „	5
5.	25 „	54 „	4.

so ist Nr. 3 massgebend.

Prüfung von Mutterlaugen.

2) Bezweckt diese Probe nachzuweisen, ob eine Mutterlauge überschüssigen Alaunfluss oder überschüssiges Thonerde-

sulphat enthält, um dann durch geeigneten Zusatz von Gaarlauge oder Alaunfluss noch Alaun daraus gewinnen zu können.

Schwemsal.

Zu Schwemsal thut man in 2 gleichweite Cylinder je 1/4 Quart (0,286 Liter) Mutterlauge, fügt zu dem einen 1/16 Quart (0,0716 Liter) Gutlauge von 1,25 spec. Gew., zum andern 1/16 Quart gesättigte Kalisalzlauge, rührt um und beobachtet, in welchem Cylinder sich Alaunmehl ausscheidet. Geschieht diese durch Zusatz der Kalilauge, so muss zum Sud noch so lange Alaunfluss hinzugefügt werden, bis die Mutterlauge damit keinen Alaun mehr fallen lässt. Erfolgte durch Zusatz von Gutlauge ein Niederschlag von Alaunmehl, was seltener vorkommt, so ist der Sud durch Zusatz von Gutlauge abzustimmen.

Das Volumen des niedergefallenen Alaunmehles, welches sich, wenn der Cylinder graduirt ist, messen lässt, giebt zugleich den Massstab dafür ab, wie viel an Beschickungsmaterial oder Gutlauge zur vollständig richtigen Abstimmung des Sudes noch erforderlich ist.

Wendet man bei dem Versuche in der Kochhitze gesättigtes schwefelsaures Kali an, so kann dasselbe wegen seiner schweren Löslichkeit mit dem Alaunmehl in krystallinischem Zustande niederfallen, weshalb man besser das leichtlösliche schwefelsaure Ammoniak anwendet.

Zweck der Controllprobe.

§. 219. **Alaunprobe zur Controle des Betriebes.** Die Probe gestattet die Beurtheilung des Präcipitationserfolges in Bezug auf den Verbrauch an Alaunfluss, dessen alaunbildende Kraft nach §. 217 festgestellt worden.

Nach Erfahrungen auf dem Alaunwerk Schwemsal stimmen die Probeergebnisse mit den Betriebsresultaten ziemlich genau überein, indem in der Regel eben so viel Centner Rohalaun durch den Hüttenbetrieb ausgebracht werden, als Alaunobjecte in den Alaunflüssen nach Ausweis der Probe zur Verwendung gekommen sind. Dahingegen gewährt die Probe in Bezug auf den Verbrauch an Gaarlauge nur dann die Ueberzeugung eines gut geführten Betriebes, wenn der angewandte Alaunfluss entweder selbst so viel schwefelsaure Salze enthält, um eine Zersetzung der schwefelsauren Thonerde in der Gaarlauge zu verhindern oder wenn die Gaarlauge so viel freie oder an Eisenoxydul und Magnesia gebundene Schwefelsäure enthält, dass eine Umsetzung des zur Alaunbildung nöthigen Fällungsmittels nicht auf Kosten eines Theiles der Thonerde stattfindet.

Probir-
verfahren.

Um sich erforderlichen Falls hierüber Aufklärung zu verschaffen, stellt man folgenden Versuch an:

54 Loth (900 Gramm) Gutlauge von 1,25 spec. Gew. und 14° R. giesst man in einen Glascylinder und setzt eine gesättigte Lösung von 10—15 Loth (167—250) reinem schwefelsauren Ammoniak in heissem Wasser so lange in kleinen Quantitäten unter Umrühren zu, bis sich kein Alaunmehl weiter niederschlägt. Dieses wird mit einer reinen concentrirten Alaunlösung von 14° R. gewaschen, auf Fliesspapier gethan, getrocknet und gewogen. Das gefundene Gewicht giebt den Massstab für den Thonerdegehalt der untersuchten Gutlauge ab. Schwefelsaures Kali statt schwefelsauren Ammoniaks angewandt, würde sich wegen seiner schweren Löslichkeit aus heiss gesättigter Lösung zum Theil mit dem Alaunmehl ausscheiden.

Da auf den Alaunwerken bei sorgfältig geführtem Betrieb die Gut- und Gaarlaugen einen nahezu constanten Gehalt an schwefelsaurer Thonerde zu besitzen pflegen, so bedarfs keiner regelmässigen Anstellung solcher Proben.

Analyt. Kalibestimm.

§. 220. **Analytische Probe.** Im Clausthaler Laboratorium wendet Streng zur Untersuchung von Kalisalzen, z. B. der Stassfurter, auf ihren Kaligehalt nachstehendes Verfahren an.

Man löst 1 Gramm der das Kalium an Chlor gebunden enthaltenen Kalisalze in Wasser, fällt durch kohlensaures Natron Kalk und Magnesia aus, filtrirt, wäscht den Filterinhalt gut aus, verdünnt das Filtrat auf 100 C. C., verdampft 25 C. C. davon mit Platinchlorid und etwas Salzsäure im Wasserbade bis fast zur Trockne, verdünnt die Masse mit absolutem Alkohol, filtrirt das Kaliumplatinchlorid auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol aus, wobei die Natriumplatinchlorid enthaltende ablaufende Lösung von überschüssigem Chlorplatin noch stark gelb gefärbt sein muss, trocknet bei 100°, wiegt und berechnet das Gewicht auf 100 C. C., welche von der eingewogenen Probesubstanz erhalten worden. 100 $K\,Cl + Pt\,Cl^2$ entsprechen 19,33 $\dot{K}$ oder 30,565 K Cl.

Eine solche Probe ist innerhalb eines Vormittags auszuführen und lassen sich mehrere Proben zugleich machen.

Stassfurter
genaue Probe.

Zu Stassfurt wird zur Bestimmung des Kaligehaltes in allen daselbst gewonnenen Roherzen und Fabrikaten, welche Schwefelsäure und Magnesia enthalten, nachstehende Methode angewandt:

100 Gramm Substanz werden zu 1 Liter Wasser gelöst, von

der unfiltrirten trüben Flüssigkeit 50 C. C. mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und, mit trocknem Chlorbarium gefällt, etwas abgedampft, auf 100 C. C. filtrirt, davon 20 C. C. = 1 Gramm Substanz mit etwa 3 Gramm kalifreier Oxalsäure versetzt, im Platinschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, allmälig geglüht, bis der Rückstand grau geworden, mit Wasser ausgezogen, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedampft, dann mit etwas Wasser und einem solchen Ueberschuss von Platinchlorid versetzt, dass jedenfalls auch alles Kochsalz in Chlornatrium-Chlorplatin verwandelt ist, wieder auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, mit 80 procentigem Alkohol ausgezogen, auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, so lange mit obigem Alkohol ausgewaschen, bis Silberlösung keine Reaction mehr giebt, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Bei dem gewöhnlichen Fabrikat, hochprocentigem Chlorkalium, kann man einfacher unmittelbar mit Salzsäure und Platinchlorid eindampfen.

Stassfurter ungefähre Proben.

Auf etwa 5% genaue Resultate erhält man bei folgenden einfacheren Methoden:

a) Die in neutrale Lösung versetzte Substanz wird mit einer gesättigten Lösung von weinsteinsaurem Natron und Weinsteinsäure versetzt, der nach längerem Rühren erhaltene Niederschlag filtrirt, mit obiger Lösung ausgewaschen, hierauf in viel heissem Wasser gelöst, indem man ihn sammt Filter in einem Becherglas mit Wasser kocht, und dann mit Normalnatron alkalimetrisch operirt. Die Resultate fallen namentlich je nach dem wechselnden Kochsalzgehalte verschieden aus.

b) Bei schwefelsauren Salzen etc. säuert man mit Salzsäure an, dampft mit Chlorplatin zur Trockne, zieht mit einer kalten gesättigten Lösung von Chlorkaliumplatinchlorid aus, filtrirt auf ein gewogenes Filter, wäscht mit obiger Lösung aus und wiegt das getrocknete Kaliumplatinchlorid. Die Resultate sind meist zu hoch.

Nachträge.

Windofenfeuerung.

S. 58. Nach älteren Versuchen von KENNEDY liegt der heisseste Punct einer Feuerung 2,5 Cm. über dem Roste, was bei schwachem Zuge richtig ist. Bei stärker ziehenden Oefen befindet sich nach THOMPSON dieser Punct 5—8 Cm. über dem Roste.

Thonerdeschmelztiegel.

S. 87. Nach GAUDIN (Dingl. Bd. 179. S. 197) fertigt man sehr feuerbeständige Schmelztiegel auf die Weise an, dass aus Kryolith dargestellte Thonerde mit einer Lösung von salpetersaurer Magnesia gleichförmig angefeuchtet, die Masse in Formen gepresst und der erhaltene Tiegel bei Weissglühhitze stark gebrannt wird. Die Darstellung von Thonerde aus Kryolith geschieht z. B. in der LOEWIG'schen Fabrik in Breslau.

Volumetrische Kupferprobe mittelst unterschwefligsauren Natrons und Jods.

S. 204. Diese von DE HAEN (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 91. S. 237), BROWN (PERCY, Metallurgie, deutsch von KNAPP. I, 310), MOHR (MOHR, Titrirmethode. 1862. S. 271) u. A. empfohlene Probe beruht auf nachstehenden Reactionen: Wird ein Kupferoxydsalz mit Jodkalium im Ueberschuss versetzt, so entsteht Kupferjodür (Cu^2J) als schmutzig weisses Pulver und freies Jod, welches letztere sich in überschüssigem Jodkalium auflöst.

$$2\dot{Cu}\dddot{S} + 2KJ = Cu^2J + 2\dot{K}\dddot{S} + J.$$

Fügt man zu der milchigen Flüssigkeit Stärkekleister, so wird dieser von dem freien Jod gebläut, die blaue Farbe aber zum Verschwinden gebracht, wenn man unterschwefligsaures Natron hinzufügt, wodurch unter Bildung von Tetrathionsäure

das freie Jod in Jodwasserstoff übergeführt wird, welches die Stärke nicht bläut.

$$2\,\ddot{S} + J + HO = S^4O^5 + JH.$$

Das etwa überschüssig zugesetzte unterschwefligsaure Natron kann man durch eine gleichwerthige Lösung von Jod in Jodkalium bis zur Entstehung der blauen Stärkefarbe zurücktitriren.

Als schädlich influirende Stoffe, weil sie aus Jodkalium ebenfalls Jod ausscheiden (Salpetersäure, Eisenoxyd) oder von dem durch Kupferoxyd aus Jodkalium ausgeschiedenen Jod höher oxydirt werden (arsenige Säure), sind aufzuführen, aber leicht zu beseitigen:

a) Salpetersäure. Hat man das Probirgut mit Salpetersäure oder Königswasser aufgeschlossen, so muss zur Beseitigung ihres schädlichen Einflusses die Lösung mit Ammoniak etwas übersättigt und der eben entstandene Niederschlag mit stark verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht werden und nur ein geringer oder gar kein Ueberschuss von Salzsäure vorhanden bleiben. In diesem Zustande ist die Lösung zum Titriren fertig.

b) Eisenoxyd, $\dddot{\bar{F}}e + JH = 2\,\dot{F}e + J + \dot{H}$. Man fällt dasselbe aus der Kupferlösung durch Ammoniak, wäscht den noch kupferhaltigen Niederschlag aus, löst ihn in Salzsäure, fällt abermals durch Ammoniak, filtrirt, wäscht aus und fügt das Filtrat zur ursprünglichen Lösung. Es kann rascher zum Ziele führen, wenn man aus der sauren Lösung gleich das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das gut ausgewaschene Schwefelkupfer, welches noch andere Schwefelmetalle, aber kein Eisen enthält, auflöst.

c) Arsenige Säure ($\dddot{A}s + 2\,J + 2\,\dot{H} = \ddot{\ddot{A}}s + 2\,JH$, welche Zersetzung in alkalischer Lösung vollständig, in saurer nur theilweise stattfindet. Dieselbe geht beim Auflösen der Substanz in Königswasser und längerem Digeriren in Arsensäure über, welche unschädlich ist.

d) Antimonoxyd verhält sich in alkalischer Lösung, wie arsenige Säure, bleibt aber beim Auflösen des Probirgutes in Salpetersäure ungelöst zurück und oxydirt sich mit Königswasser höher.

Zur Ausführung der Probe sind nachstehende Normalflüssigkeiten nöthig:

1) Jodlösung. Man löst unter den in MOHR's Titrir-

methode 1862. S. 232 angegebenen Vorsichtsmassregeln $^1/_{10}$ At. Jod = 12,7 Grmm. in 18 Grmm. reinem Jodkalium und 200 C. C. Wasser und verdünnt bei + 14° R. bis zu 1000 C. C. Da nun 1 At. Jod nach obiger Formel 2 At. Kupfer entspricht, so entsprechen 1000 C. C. Jodlösung (mit $^1/_{10}$ At. Jod = 12,7 Grmm.) $^2/_{10}$ At. Kupfer = 6,34 Grmm. Kupfer. Man bewahrt die Lösung in kleinen 300—400 C. C. haltenden Flaschen auf.

2) Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Eine der Jodlösung äquivalente Lösung dieses Salzes erhält man durch Auflösen von 24,8 Grmm. reinem Salz in 1000 C. C. Wasser, da 2 At. unterschweflige Säure 1 At. Sauerstoff oder Jod aufnehmen. Ist das Salz nicht ganz rein, so braucht man bei Feststellung des Titers der Natronsalzlösung weniger Jodlösung als das gleiche Volum und man muss in der von Mohr c. l. angegebenen Weise eine entsprechende Menge Natronsalz hinzufügen. Man bewahrt die Lösung gegen Licht geschützt auf.

Bei Ausführung der Probe löst man 0,5—1 Grmm. oder mehr Probirgut am besten in Salzsäure; war Salpetersäure oder Königswasser anzuwenden, z. B. bei Legirungen, arsenhaltigen Substanzen etc., so fügt man zur Lösung Ammoniak in etwas Ueberschuss und löst den entstehenden Niederschlag mit verdünnter Salzsäure auf. Bei einem Eisengehalt verfährt man in oben (S. 467) angegebener Weise zu dessen Abscheidung. Die so erhaltene Lösung verdünnt man zu 100 oder 200 C. C., je nach dem Kupfergehalt, thut mittelst einer Pipette 10 C. C. davon in ein Becherglas, fügt festes Jodkalium im Ueberschuss hinzu, schüttelt um, wobei die Flüssigkeit von Kupferjodür milchig wird und lässt rasch, damit sich kein Jod verflüchtigt, einen Ueberschuss von unterschwefligsaurer Natronlösung aus einer Stopfbürette nach $^1/_{10}$ C. C. hinzu, so lange die Färbung der Flüssigkeit noch gelblich ist; dann wird etwas Stärkekleister hinzugethan und aus einer in $^1/_{10}$ C. C. eingetheilten Pipette mittelst Jodlösung das zu viel zugesetzte unterschwefligsaure Natron zurücktitrirt. Das Reactionsende giebt sich durch Eintritt einer blauen Färbung deutlich zu erkennen.

Wurden z. B. 5 C. C. Lösung von unterschwefligsaurem Natron zugesetzt und beim Zurücktitriren 0,5 C. C. Jodlösung verbraucht, so kommen 5—0,5 = 4,5 C. C. zur Berechnung. Da nun 10 C. C. Kupferlösung 4,5 C. C. Normallösung erfordern, so gehen auf 100 C. C. der ersteren, welche von der Einwage (z. B. 1 Grmm.) erhalten wurden, 45 C.C. von letzterer. Nach

der Proportion: 1000 : 6,34 = 45 : x sind 0,29 Grmm. Kupfer in 1 Grmm. oder 29 % Kupfer im Probirgut enthalten.

Durch Wiederholung des Versuchs mit andern 10 C. C. Kupferlösung kann man das Resultat der ersten Probe bestätigen. Da man den Kupfergehalt bereits kennt, so hat man über die Menge der zuzusetzenden Natronsalzlösung bereits ein Anhalten. Man kann aber auch gleich beim ersten Versuch zur Kupferlösung Jodkalium und dann Stärkekleister setzen, unterschwefligsaures Natron bis zum Verschwinden der blauen Farbe hinzutröpfeln und mit Jodlösung zurücktitriren, bis die blaue Farbe wieder verschwindet.

Ein bei der schwedischen Probe in Folge eines Arsen- oder Antimongehaltes schwarz gewordenes Kupfer (S. 201) lässt sich nach obigem Verfahren auf seinen wahren Kupfergehalt leicht prüfen.

Diese Probe hat sich im chemischen Laboratorium in Clausthal gut bewährt.

Parkes' Kupferprobe mit Cyankalium.

S. 206.

Zu Avanza (Venetien) werden 50 Pfd. Fahlerzschliege bei einem Kalkgehalt durch Königswasser, sonst durch eine Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure zersetzt, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, in der siedenden Lösung durch unterschwefligsaures Natron Schwefelkupfer gefällt, filtrirt, dasselbe mit Königswasser zersetzt, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und das Kupfer durch eine titrirte Cyankaliumlösung bestimmt. Die Genauigkeit dieser Probe ist durch besondere analytische Gegenversuche constatirt (Oestr. Ztschr. 1866. S. 98).

Combinirte Blei- und Silberprobe.

S. 265.

Zur Bestimmung des Blei- und Silbergehaltes in Algier'schen oxydirten und geschwefelten Bleierzen hat RADISSON (Bulletin de la soc. de l'industr. minér. Tom. X, livr. 4. p. 506) nachstehende Methoden als die besten Resultate gebend gefunden:

Von erdigen Erzen (kohlensaures und schwefelsaures Bleioxyd mit eisenschüssigem Thon) werden 20 Grmm. mit 40 Grmm. schwarzem Fluss (auch wohl mit 15 Grmm. schwarzem Fluss und 15 Grmm. Soda oder 40 Grmm. Soda allein), 2—3 Grmm. Kohlenstaub und einem Nagel oder etwas Eisenfeile be-

schickt und etwa $^1/_2$ Stunde in einem gut ziehenden Ofen geschmolzen. Bei fest geschlossenem Register setzt man den bedeckten Tiegel mitten in die glühenden Kohlen, öffnet, wenn das Aufblähen nachgelassen hat, das Register ganz, bedeckt den Tiegel mit Kohlen und giebt 5—10 Min. eine starke Hitze, worauf man den Tiegel herausnimmt, einige Male aufstösst und erkalten lässt. Zur Bestimmung des Silbergehaltes wird der erhaltene Bleikönig abgetrieben. Man controlirt das Silberausbringen zuweilen dadurch, dass man 100 Grmm. Erz mit 40 Grmm. schwarzem Fluss, 40 Grmm. Soda, 6 Grmm. Kohlenstaub und einem Nagel beschickt, wobei zum Abtreiben ein grösserer Bleikönig erfolgt. Zur weitern Controle für den richtigen Silbergehalt schmilzt man 10 Grmm. Erz mit 70—80 Grmm. Glätte und 1—2 Decigr. Kohlenstaub auf einen Bleikönig, den man abtreibt. In einer grösseren Menge der Silberkörner lässt sich ein Goldgehalt nachweisen.

Die obige Bleierzbeschickung ist für Erze mit 12—20 % Blei geeignet. Der Zusatz von Kohlenstaub muss genau geregelt werden, weil derselbe Einfluss aufs Blei- und in Folge dessen aufs Silberausbringen hat. Bei eisenoxydreichem Erz vermindert man seine Menge, sowie auch die des Eisens, um nicht zu viel Roheisen zu erhalten, welches Strengflüssigkeit herbeiführt. Ein grosser Ueberschuss an Kohle vermindert das Ausbringen, weil er die Bleiverflüchtigung vergrössert und nicht, wie man glauben könnte, durch die Bildung einer grösseren Menge von bleihaltigem Schwefelsalz in der Schlacke. Ein Nagel ist der Eisenfeile vorzuziehen, weil sie leicht am Bleikönig haften bleibt.

Die Zuschläge müssen so rein als möglich sein; weisser Weinstein ist dem rothen zur Darstellung des schwarzen Flusses vorzuziehen. Raffinirter Salpeter ist frei von Chlorverbindungen, welche letztere das Proberesultat sehr alteriren können.

Von armen geschwefelten Erzen beschickt man 20 Grmm. mit 40 Grmm. schwarzem Fluss, 4 Grmm. Eisenfeile und etwa 1 Grmm. Kohlenstaub. Die mit dem Erzpulver wohlvermengte Eisenfeile ist einem Nagel vorzuziehen, weil sie vollständig in Schwefeleisen übergeht. Man braucht weniger Kohlenstaub und ist dessen Menge weniger von Einfluss. Eine Einwage von 100 Grmm. Erz giebt weniger gute Resultate, als bei den oxydirten Erzen.

Für reiche geschwefelte Erze mit bis 70 % Blei

wendet man LEVOL's Verfahren an, indem man 10 Grmm. davon mit 15 Grmm. eines Gemenges von 100 Thln. Blutlaugensalz und 50 Thln. Cyankalium schmilzt. Fügt man zu dem Gemenge noch ein wenig Soda, so erhält man ein gutes Ausbringen, aber die Masse geht im Tiegel leicht über, wenn man die Hitze nicht gehörig überwacht.

Zur Ermittlung des Silbergehaltes schmilzt man von reichen Erzen 10 Grmm. mit 100 Grmm. Glätte, von armen 10 Grmm. mit 120—150 Grmm. Glätte. Der Tiegel darf nicht länger, als nöthig, im Ofen bleiben, weil er stark angegriffen wird.

Ungarische Goldsolutionsprobe.

S. 298.

Auf den niederungarischen Silberhütten wird die S. 298 nur kurz angedeutete Untersuchung gold- und silberhaltiger Geschicke nach H. HONSELL in folgender Weise ausgeführt. (B. u. h. Ztg. 1866. S. 97.)

Die zur Hütte gelieferten Erze (Roherze von 0,70—0,143 Münzpfd. güld. Silber im Ctr.; Anreich- oder Dürrerze von 0,144—0,200 Mzpfd. und mehr; Stufferze, die gleich dem Abtreiben zugetheilt werden und reine Silbererze enthalten, mit oft mehreren Mzpfd. Silber; Silber- oder ordinaire Schliege mit über 0,070 Mzpfd. güld. Silber; Kiesschliege mit etwa 40% Lech und unter 0,070 Mzpfd. güld. Silber; Zuschlagskiese mit 50% Lech und darüber ohne einen einlösungswürdigen Güldisch-Silbergehalt; Bleierze und Bleischliege mit 40—60% Blei und variablem Güldisch-Silbergehalt und silberhaltige Kupfererze ohne Gold) werden in Quantitäten von 2 Ctrn. verwogen und beim Aufstürzen auf die Wage von jedem Trögel mit einer kleinen Schaufel Probe genommen, bis die ganze Post verwogen. Bei ungleichförmigen Geschicken zieht man abwechselnd vom Feinen und vom Groben Probe.

Das Probegut von einer Post wird auf dem sogenannten Reducirbrett gehörig vermengt, dann zuerst in parallelen, hierauf diesen ins Kreuz und zuletzt diagonalen Zügen die verjüngte Probe genommen. Man setzt das Verjüngen so weit fort, dass von reichen Erzen 25 Loth, von armen 100 Loth und von Kiesen 100—200 Loth und darüber Probirgut erfolgt. Nachdem in einer kupfernen Pfanne über gelindem Kohlenfeuer die Trocken-

probe gemacht, reibt man das getrocknete Erz in einem glatten gusseisernen Mörser zu feinem Mehl und siebt.

Zur Bestimmung des Güldisch-Silbergehaltes im Ganzen wird die Ansiedeprobe, zur Bleibestimmung die Röstreductionsprobe und zur Ausmittlung des Verhältnisses zwischen Gold und Silber im Güldisch-Silber die Solutionsprobe in nachstehender Weise ausgeführt:

Man röstet so viel Erzmehl, dass demnächst 10 Münzpfd. Probirgewicht (S. 103) Güldisch-Silber erfolgen, in einem thönernen rechteckigen Gefäss (Röstplatte) von 31,6 Cm. Länge und 23,7 Cm. Breite mit 5,3 Cm. hohen Rändern unter Beimengung von Graphit anfangs bei mässiger Rothgluth, dann bei allmälig gesteigerter Hitze, um Schwefel, Antimon und Arsen möglichst vollständig zu entfernen, damit beim demnächstigen Schmelzen keine Stein- oder Speisebildung eintritt. Das Röstgut wird mit dem aus 2 Pfd. Potasche, 3 Pfd. Glätte, 8 Loth Kolophonium und 1 Loth Kohle bestehenden Solutionsfluss in der Art in Probirtuten gethan, dass zu unterst ein Löffel Fluss, dann ein Löffel Erz kommt, welche beide man mengt, dann noch 2 Löffel Solutionsfluss hinzufügt und eine Kochsalzdecke giebt. Die Tuten, deren Zahl zuweilen auf 2—300 steigt, werden in einem Windofen, auf Ziegeln lutirt, mit Holzkohlen geschmolzen. Nachdem diese niedergegangen, werden die herausgenommenen und erkalteten Tuten zerschlagen, je 2 der erhaltenen Werkbleikönige auf einer Capelle zur möglichsten Verminderung des Gold- und Silberverlustes nicht ganz bis zum Blick abgetrieben, die noch mit einem Bleisack versehenen Körnchen in ein Bleiskarnitzel eingepackt und auf einer kleinen Capelle völlig abgetrieben.

Das 6—10 Mzpfd. Probirgew. schwere gewogene und ausgeplattete Silberkorn wird mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, wobei das Gold stets als Pulver zurückbleibt, weil Silber zum Gold immer in einem grösseren Verhältniss als 3 : 1 vorhanden ist, das Goldpulver 2—3mal mit destillirtem Wasser ausgesüsst und in einem Tiegelchen ausgeglüht.

Trennung von Platin, Gold, Palladium und Silber.

S. 324. Die zu künstlichen Gebissen verwandten Legirungen aus obigen Metallen lassen sich nach WITTSTEIN (DINGL. Bd. 179.

S. 299) wie folgt zerlegen: Nachdem man durch schwaches Glühen der Feilspäne in einem Porzellantiegel unter Umstechen etwa anwesende organische Substanzen zersetzt hat, digerirt man in einem Kolben mit dem doppelten Gewicht reiner Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., indem man zu wiederholten Malen so oft kleine Portionen Säure hinzufügt, als noch braungelbe Dämpfe sich zeigen. Die mit dem 3fachen Wasser verdünnte Lösung von tiefbraungelber Farbe enthält alles Silber, Palladium und auch etwas Platin, welches bei Gegenwart von Silber in Salpetersäure nicht unlöslich ist. Das Silber wird durch Salzsäure ausgefällt und das Chlorsilber durch Erhitzen mit dem gleichen Gewicht calcinirter Soda reducirt. Die von Chlorsilber befreite Flüssigkeit wird stark eingeengt, hinreichend Salmiak zugesetzt, nach dessen Lösung Alkohol von 92% hinzugefügt und das Platin als Platinsalmiak niedergeschlagen, welcher, bei ziegelrother Farbe iridiumhaltig, nach dem Absetzen mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in metallisches Platin übergeführt wird. Das Filtrat vom Platinsalmiak, durch Kochen von Weingeist befreit und die freie Säure durch kohlensaures Natron abgestumpft, giebt mit Quecksilbercyanid Cyanpalladium, welches geglüht wird. Erscheint die Flüssigkeit von letzterem noch gelb, so rührt dies von rückständigem Platin her, welches durch Zink in der Digestionswärme mit etwas Quecksilber vom überschüssigen Quecksilbercyanid, etwa vorhandenem Kupfer, im Zink anwesenden Blei und basischem Eisensalz verunreinigt, als schwarzes Pulver sich auf dem Zinkblech niederschlägt, durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und endlich ausgeglüht wird.

Der beim Behandeln der Legirung mit Salpetersäure gebliebene unlösliche Rückstand, welcher alles Gold und das meiste Platin enthält, wird mit dem 6fachen Gewicht starken Königswassers (1 Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und 3 Salzsäure von 1,13 spec. Gew.) anhaltend bis zur völligen Lösung digerirt, die braungelbe Lösung stark eingeengt, wie oben mit Salmiak Platinsalmiak gefällt, aus dem Filtrat nach dem Verjagen des Weingeistes Gold durch Eisenvitriol und aus dem noch platinhaltigen Filtrat wie oben angeführt durch Zink unreines Platin gefällt und dieses durch Salpetersäure gereinigt. Diese würde auch in der königssauren Lösung etwa vorhandnes, durch Zink ausgefälltes Palladium mit brauner oder bräun-

licher Färbung aufgelöst haben. Eisenvitriol fällt das Palladium wohl aus salpetersaurer, nicht aber aus salzsaurer Lösung.

Ein Osmiumgehalt scheidet sich mit dem Platinsalmiak ab, indem der Alkohol die beim Auflösen entstandene Osmiumsäure zu osmiger Säure reducirt, welche in Salmiak unlösliches osmigsaures Ammoniak giebt. Auch vom Zink wird Osmium niedergeschlagen und lässt sich beim Glühen des Platins an den entweichenden Dämpfen von Osmiumsäure erkennen, welche ein darüber gehaltenes Uhrglas weiss beschlagen. Wird das weisse krystallinische Pulver mit einer Auflösung von Eisenvitriol oder schwefligsaurem Natron betupft, so wird es schwarz.

Probirmethoden der Waldbürgerlichen Hütten in Oberungarn.

S. 172. A. Kupferproben. Nach J. L. Kleinschmidt sind neuerdings viel Versuche gemacht, die trocknen Probirmethoden durch nasse zu ersetzen; wo aber viele Proben zur Anlieferung kommen, nimmt der nasse Weg zu viel Zeit in Anspruch und man kann auch auf trocknem bei richtigem Verfahren hinreichend genaue Resultate erzielen. Hat man nach der schwedischen Probe metallisches Kupfer in Pulverform erhalten, so empfiehlt es sich immer, dasselbe als Korn auszuwägen. Man wickelt das Kupfer in Papier zu einer Kugel, thut in eine Kupfertute schwarzen Fluss, in die Mitte desselben circa 20 Mm. vom Boden entfernt das Skarnitzel, bedeckt den schwarzen Fluss mit einer dünnen Decke von Boraxglas und giebt eine Kochsalzdecke. Bei Kupferoxyd thut man ins Skarnitzel etwas Cyankalium.

Fahlerze. Man röstet die Erze in einem mit Röthel ausgestrichenen Scherben in um so gelinderer Hitze, je reicher die Mehle sind und je mehr Quecksilber sie erhalten. Man setzt sie in die dunkelglühende Muffel ein, nimmt sie heraus, sobald sie zu rauchen anfangen, reibt nach dem Erkalten auf und wiederholt diese Operation bei reinen und quecksilberreichen Erzen 10—12 mal, ehe man sie einer längern und stärkeren Hitze aussetzt, damit ohne Zusammensintern und jedes Anhängen am Scherben der Schwefel möglichst vollständig ausgetrieben wird, was mit Antimon nicht nöthig ist. Ohne allen Kohlenstaubzusatz beim Rösten giebt man das vorletzte Feuer etwa $^3/_4$—1 St. lang, ohne Dunkelrothgluth zu übersteigen, und reibt dann im Mörser auf. Zeigen sich keine metallisch glänzenden Theilchen

mehr, so schreitet man zum letzten Feuer, indem man bei vorgesteckter Kohle und einigen Kohlen im Innern der Muffel die Hitze bis zum Weissglühen steigert und dasselbe so lange, etwa 1 St., unterhält, bis sich der Gehalt vom Rande des Scherbens abgezogen hat, was bei späthigen Geschicken weniger vollständig, als bei quarzigen stattfindet. Durch die starke Hitze sollen schwefelsaure Salze und noch vorhandene Schwefelmetalle durch Einwirkung der Oxyde zerlegt werden; bei zu niedriger Temperatur fallen die Resultate zu gering aus. Dieses Verfahren hat vor der Anwendung von kohlensaurem Ammoniak Vorzüge, welches leichter Erztheilchen aus dem Scherben schleudert, bei schlechter Mischung ungleichmässig wirkt und von empirischen Probirern der Zusatz solcher Reagentien leicht versäumt, aber lieber eine starke Hitze angewandt wird. — Das Röstgut wird mit schwarzem Fluss und etwas Quarz beschickt, welch letzterer eine gutgeflossene, nicht steinige Schlacke ohne eingeschlossene Metallkörner erzeugt. Man thut zu unterst in die Tute die Hälfte des Flusses, darauf Erz und Quarz, dann schwarzen Fluss und eine Kochsalzdecke, schmilzt im Windofen ein und macht auf der Stephanshütte mit 2 Muffelöfen täglich 100 Proben, setzt morgens 6 Uhr ein, beendigt das Rösten gegen 2—3 Uhr, theilt den Inhalt des Scherbens (1 Ctr. = 10 Grm.) auf der Wage in 2 gleiche Theile, giebt jeden in eine besondere Tute, setzt Abends 6 Uhr die Kohlen im Windofen in Brand und schlägt am folgenden Morgen die Proben auf. Ein Windofen fasst 100 Tuten. Das schwerste der auf dem Bruche grauen, speisigen und spröden Körner kommt zum Spleissen, wobei es nahe die Hälfte am Gewicht verliert.

Die sehr flachen Spleissscherben mit Fuss haben bei 30—40 Mm. Durchmesser eine ebene Oberfläche und einen etwa 3 Mm. hohen Rand, werden zu 4 in den hintern Theil der weissglühenden mit Kohlen ausgelegten Muffel gebracht, nachdem sie in dem Raum unter der Muffel weissglühend gemacht, ohne irgend einen Zusatz die Schwarzkupferkörner aufgesetzt, bei geschlossener Muffelmündung rasch eingeschmolzen und ins Treiben versetzt. Nach etwa 3 Min. rückt man die Scherben sehr wenig weiter zurück in den heisseren Theil des Ofens, nimmt sie nach eingetretenem Blick sofort heraus und stellt sie in Wasser. Bei gut übereinstimmenden Resultaten geht dieses Gaaren sehr leicht, man rechnet in den Probenzetteln auf 5 Pfd. Verlust beim Gaarmachen 1 Pfd. zu dem erhaltenen Kupfer. Nickelhaltiges

Schwarzkupfer aus Speisen und Abzügen, sowie eisenreiches aus den Extractionsrückständen bedarf bei höherer Temperatur eines Boraxglaseinsatzes auf den Scherben, nach dessen Schmelzung das Korn aufgesetzt wird. Es darf aber das Korn nicht im Borax schwimmen, sondern der Scherben muss nur stark davon glasirt sein, weshalb sich ein gleichzeitiges Aufbringen von Korn und Boraxglas in einem Skarnitzel nicht empfiehlt.

Man giebt auf den waldbürglichen Hütten beim Einwiegen der Mehle 2 Pfd. Uebergewicht für Verluste beim Probiren, wiegt von den 2 Probekörnern das schwerste und bringt im Grossen 3—4 % Kupfer mehr aus, als die Proben, incl. der Zurechnung angeben, ein vollkommen zufriedenstellendes Resultat. Die Proben werden von 3 Probirern angestellt und das Mittel aus den 3 Resultaten genommen, wenn die Differenz nicht mehr als 1¼ Pfd. beträgt. Stimmen 2 Probirer auf 1¼ Pfd. überein, der Dritte nicht, so wird die Probe wiederholt.

Gelferze. Man röstet mit 4—5 Feuern, reibt zwischen jedem auf und giebt zuletzt so starkes Feuer, dass sich bei quarzigen Erzen die Röstpost stark zusammenzieht, was bei armen späthigen weniger der Fall ist. Letztere schmilzt man mit schwarzem Fluss und Quarz, ohne welchen sie eine steinige unreine Schlacke geben, die quarzigen nur mit schwarzem Fluss auf Schwarzkupfer, welches sich von letzteren ohne Kantenrisse meist ausplatten lässt. Die Körner von späthigen Erzen, welche Fahlerze, Nickel, Kobalt, Arsen und Eisen enthalten, werden beim Spleissen auf den weissglühenden Scherben gesetzt und Borax hinzugefügt, wenn sie nicht einschmelzen wollen, dagegen Blei, wenn das Korn in Folge eines grösseren Gehaltes an Arseneisen spritzt. Solche Körner werden an ihren krystallinischen Flächen und leichtem Rissigwerden beim Hämmern erkannt und gleich im Skarnitzel mit Blei beschickt. Bei Anwendung von Borax statt Boraxglases werden die Scherben leicht bis zum Erfrieren des Kornes abgekühlt.

Kupferhaltige Schwefelkiese. Der Antimon- und Bleigehalt derselben veranlasst ein ziemlich gutes Ausbringen des Kupfers. Man röstet die Kiese schwach ab, schmilzt sie mit schwarzem Fluss, Boraxglas und Glas auf einen 30—40 % Lech, welcher mit etwas Quarz gemengt, geröstet und dann in gewöhnlicher Weise probirt wird. Wegen des Bleigehaltes muss man die Körner stets spleissen.

Leche. Man erhält von Rohlechen gute Resultate, wenn

man sie vollständig abröstet, dabei ein Zusammenbacken vermeidet und sie mit etwas Quarz oder Boraxglas schmilzt. Oberleche sind strengflüssiger, weil sie 14—20% Eisen enthalten. Bei Anwendung der Titrirprobe mit Cyankalium erhielt man bei Rohlech und Oberlech resp. 1½ u. 1¼% Kupfer mehr, bei Schwarzkupfer 1½% weniger, als nach der trocknen Probe.

Speisen. Wegen eines Schwefelgehaltes werden dieselben geröstet, dann auf Schwarzkupfer verschmolzen und dieses mit Borax gaar gemacht, ohne Zurechnung eines Kupferverlustes. Das Gaarkupferkorn zeigt bei hakigem Bruch noch etwas graue Farbe, stimmt aber ziemlich mit dem wirklichen Kupfergehalt überein. Aus der Speise abgeschiedener kupferhaltiger Antimon-Regulus giebt minder genaue Resultate.

Schwarzkupfer. Bei gelber Farbe und Ausplattbarkeit schmilzt man mit schwarzem Flusse auf Gaarkupfer, sonst muss man spleissen.

Extractionsrückstände. Man laugt dieselben zur Entfernung schwefelsaurer Salze, namentlich Natronsalze, wiederholt mit Wasser aus, trocknet, glüht stark, wie beim gewöhnlichen Rösten, und setzt beim Einschmelzen mit schwarzem Fluss 50 Pfd. Boraxglas zu. Das antimonreiche Schwarzkupfer wird mit Borax gaargemacht. Eine Kupferzurechnung findet nicht statt.

Spleissabzüge. Man schmilzt mit schwarzem Fluss ein und macht das Schwarzkupfer mit Borax gaar.

Schlacken. Man schmilzt 6 Ctr. mit gleichen Theilen Boraxglas, Glas und etwas Schwefel auf Lech, zerreibt diesen, röstet mit etwas Quarzzusatz und verfährt wie gewöhnlich. Genauere Resultate erfolgen, wenn man die wegen eines Schwefelgehaltes stets zu röstenden Schlacken mit Boraxglas, schwarzem Fluss und 50 Pfd. metallischem Antimon schmilzt und das erfolgende Korn gaarmacht. Mit Antimon probirt, gab eine Schlacke im Ctr. 17, auf gewöhnlichem Wege nur 3 Lth. Kupfer.

B. Silberproben. Dieselben bieten nichts Besonderes dar, man siedet nur mit Blei an und setzt bloss bei den Controllproben Borax zu. S. 241.

C. **Quecksilberproben.** Quecksilberhaltige Fahlerze oder auch zuweilen vorkommender Zinnober werden mit etwa der gleichen Menge Eisenfeilspänen beschickt in Glasretorten gethan, welche auf kleinen Scherben ruhend in einem Galeerenofen erhitzt werden. Der Retortenhals mündet ohne künstliche Kühlung in eine Kupfertute. Da sich das Quecksilber hauptsächlich S. 397.

nur im Retortenhals verdichtet, so trennt man denselben nach beendigter Destillation durch einen kleinen Schlag vom Bauch, welcher mit dem Rückstande mehr oder weniger zusammengeschmolzen ist, wischt das Quecksilber mit einem Wischer aus Hasenfell heraus und vereinigt dasselbe zu einer Kugel, welche gewogen wird. Der Quecksilbergehalt der Erze beträgt 20—150 Lth.; der Vergleich geschieht, wenn die Differenz nicht über 10 Lth. beträgt.

Schon einmal geröstete Erze erhalten ausser Eisen einen Zuschlag einer gleichen Menge Glätte (S. 398), bei welchem Verhältniss ein Durchfressen des Glases verhütet wird.

Anhang.

I. Aequivalentgewichte und specifische Gewichte der Elemente.

	Symbol.	Aequiv.	Spec. Gew.
Aluminium	Al	13,7	2,67
Antimon	Sb	122	6,72
Arsen	As	75	5,63
Baryum	Ba	68,5	
Beryllium (Beryllerde = Be^2O^3)	Be	7	2,1
Blei	Pb	103,5	11,385
Bor	B	10,9	2,68
Brom	Br	80	2,97
Cadmium	Cd	56	8,67
Cäsium	Cs	123,4	
Calcium	Ca	20	3,1
Cerium	Ce	46	
Chlor	Cl	35,5	2,45
Chrom	Cr	26,7	6,81
Didym	D	48	
Eisen	Fe	28	7,7
Fluor	F	19	
Gold	Au	197	19,5
Jod	J	127	4,98
Iridium	Ir	99	21,15
Kalium	K	39,1	0,865
Kobalt	Co	29,5	8,5
Kohlenstoff	C	6	3,5
Kupfer	Cu	31,7	8,88
Lanthan	Lh	46,4	
Lithium	L	7	0,59
Magnesium	Mg	12	1,74
Mangan	Mn	27,5	8,0
Molybdän	Mo	48	8,6

	Symbol.	Aequiv.	Spec. Gew.
Natrium	Na	23	0,972
Nickel	Ni	29,5	8,8
Niob	Nb	48,8	6,67
Osmium	Os	99,6	21,3
Palladium	Pd	53,3	11,8
Phosphor	P	31	1,84
Platin	Pt	98,7	21,15
Quecksilber	Hg	100	13,59
Rhodium	Rh	52	12,1
Rubidium	Rb	85,4	1,5
Ruthenium	Ru	52	11,4
Sauerstoff	O	8	1,088*)
Schwefel	S	16	2,045
Selen	Se	39,7	4,28
Silber	Ag	108	10,5
Silicium	Si	21	2,49
Stickstoff	N	14	0,972*)
Strontium	Sr	43,8	2,54
Tantal	Ta	68,8	10,78
Tellur	Te	64	6,18
Thallium	Tl	204	11,86
Thorium	Th	59,6	
Titan	Ti	25	5,3
Uran	U	60	18,4
Vanadium	V	68,6	0,0693*)
Wasserstoff	H	1	
Wismuth	Bi	210	9,799
Wolfram	Wo	92	18,26
Zink	Zn	32,6	6,86
Zinn	Sn	59	7,29
Zirkonium	Zr	33,6	

Man findet in mineralogischen und metallurgischen Schriften zuweilen andere, als die obigen Symbole zur Bezeichnung der Silicate. Es bezeichnet danach in Cursivschrift $S = 1$ Aequiv. Kieselsäure, und diejenige Menge Base, welche 3 Aeq. Sauerstoff enthält, also mit der Kieselsäure ein Singulosilicat bildet, erhält den grossen Anfangsbuchstaben oder zwei Buchstaben ihres lateinischen Namens. Giebt ein Metall mehrere basenbildende Oxydationsstufen, so drückt man diese durch grosse und kleine Anfangsbuchstaben aus, wie nachstehende Uebersicht zeigt:

$$S = \dddot{\mathrm{Si}}$$
$$A = \dddot{\mathrm{Al}}$$

*) Luft = 1.

$$B = \dot{Ba}^3$$
$$C = \dot{Ca}^3$$
$$Fe = \dddot{\overline{Fe}}$$
$$fe = \dot{Fe}^3$$
$$K = \dot{K}^3$$
$$M = Mg^3$$
$$Mn = \dddot{\overline{Mn}}$$
$$mn = \dot{Mn}^3$$
$$N = \dot{Na}^3$$
$$aq. = \dot{H}.$$

So wird z. B. das S. 24 erwähnte Bisilicat der Kalk- und Thonerde mit 56 $\dddot{Si}$, 30 $\dot{Ca}$ und 14 $\dddot{\overline{Al}}$ wie folgt bezeichnet:

$$4\ \dot{Ca}^3\,\dddot{Si}^2 + 3\ \dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}^2 = 4\ CS^2 + 3\ AS^2$$

ferner:

$$(A, Fe, Mn)\ S^2 + 2\ (C, fe, mn)\ S = (\dddot{\overline{Al}}, \dddot{\overline{Fe}}, \dddot{\overline{Mn}})\ \dddot{Si}^2 + 2\ (\dot{Ca}, \dot{Fe}, \dot{Mn})^3\ \dddot{Si}.$$

II. Schmelzpuncte von Metallen*), Legirungen und Hüttenproducten. — Wärmeeffecte der Brennmaterialien. — Grade des Glühens.

	Schmelzpuncte. Glühegrade. Pyrometr. Wärmeeffect.	Absoluter Wärmeeffect. C = 1.	Specifischer Wärmeeffect. C = 1
Kalium schmilzt	58° C.		
Natrium „	95,6		
Schwefel „	111		
Lithium „	180		
Arsen verdampft	180		
Zinn „	228 (230)		
Wismuth „	264		
Thallium „	290		
Blei „	334		

*) Die Angaben der Schmelzpuncte weichen namentlich bei höheren Temperaturen ab; so hat z. B. Becquerel die Schmelzpuncte von Silber, Gold, Kupfer, Gusseisen, Stahl neuerdings niedriger gefunden, als sonst angegeben wird.

	Schmelzpuncte. Glühegrade. Pyrometr. Wärmeeffect.	Absoluter Wärmeeffect. C = 1.	Specifischer Wärmeeffect. C = 1.
Zink „	412 (423) C°		
Antimon „	450 (425)		
Cadmium schmilzt	455		
Anfangendes Glühen	525		
Dunkelrothgluth	700		
Cadmium siedet	720		
Anfangende Kirschrothgluth .	800		
Zink siedet	891		
Starke Kirschrothgluth . , ,	900		
Bronze schmilzt	900		
Rothe Glätte schmilzt	954		
Völlige Kirschrothgluth . . .	1000		
Bleihaltiges Glas schmilzt . .	1000—1100		
Kupferstein „ . .	1002		
Messing „ . .	1015		
Silber „ . .	1023 (916)		
Bleistein „ . .	1027		
Schwarzkupfer „ . .	1027		
Rohstein „ . .	1047		
Bleispeise „ . .	1062		
Dunkle Gelbrothgluth . . .	1100		
Gold schmilzt	1102 (1037)		
Kupfer „	1173 (1090)		
Völlige Gelbrothgluth, Saffrangelb	1173		
Helles Glühen	1200		
Bleifreies Glas schmilzt . . .	1200		
Weissgluth	1300		
Aluminium schmilzt	1300		
Blei- u. Bleisteinschlacke schmelzen	1317—1330		
Rohschlacke schmilzt	1330—1360		
Schwarzkupferschlacke schmilzt	1345		
Eisenhohofenschlacke „	1390—1430		
Starke Weissgluth	1400		
Kobalt schmilzt	1400		
Gasförmige Brennstoffe . . .	1450—1820	0,080—0,205	0,00010—0,00027
Blendende Weissgluth . . .	1500—1600		
Gusseisen schmilzt	1500—1700 (1050—1200)		
Holz	1575—1750	0,36—0,47	0,14—0,28
Torf	1575—2000	0,37—0,66	
Mangan schmilzt	1600		
Nickel „	1600		
Molybdän „	1600		

	Schmelzpuncte. Glühegrade. Pyrometr. Wärmeeffect.	Absoluter Wärmeeffect. C = 1.	Specifischer Wärmeeffect C = 1.
Uran schmilzt	1600 °C.		
Palladium „	1600 (1360—1380)		
Tellur „	1775		
Stahl „	1700—1900 (1300—1400)		
Wolfram „	1700		
Braunkohle	1800—2200	0,43 - 0,85	
Stabeisen schmilzt	1900—2100 (1600)		
Steinkohle mit 5% H u. 5% Asche	2200—2350	0,79—0,96	1,06—1,14
Torfkohle	2050—2350	0,33—0,85	
Holzkohle	2100—2450	0,64—0,97	0,10—0,20
Koks mit nicht über 5% Asche	2350—2450	0,84—0,97	0,33—0,46
Platin schmilzt	2534 (1460—1480)		
Iridium „	2700		

Deville's Blauglühhitze: feuerfeste Tiegel schmelzen wie Glas (S. 482).

Die Reduction der Temperaturangaben nach einer der üblichen Scalen von Celsius, Réaumur und Fahrenheit geschieht mittelst nachstehender Formeln:

$$t^\circ C = \tfrac{4}{5}\, t^\circ R = (\tfrac{9}{5} t + 32)^\circ F.$$
$$t^\circ R = \tfrac{5}{4}\, t^\circ C = (\tfrac{9}{4} t + 32)^\circ F.$$
$$t^\circ F = \tfrac{5}{9}\, (t - 32)^\circ C = \tfrac{4}{9}\, (t - 32)^\circ R.$$

Die Pyrometergrade nach Wedgewood entsprechen folgenden Graden nach Réaumur:

W.	R.	Glühetemperaturen.	Schmelzpuncte.	W.	R.	Glühetemperaturen.	Schmelzpuncte.
0°	460	—	—	24°	1852°		
1	518	Anfang d. Glühens		25	1910		
2	576			26	1968		
3	634	Anfang. Kirschroth		27	2026		Platin (2027°)
4	692			28	2084		
5	750	Rothgluth		29	2142		Iridium (2160°)
6	808			30	2200		
7	866	Dunkel Gelbroth	Gold (877,6°R)				
8	924	Helles Glühen					
9	982	Weissgluth					
10	1040		Stahl (1080°R)				
11	1098	Starkes Weissglühen					
12	1156	Blendend.					
13	1214						
14	1272						
15	1330		Schmiedeeisen (1280° R)				
16	1388		Wolfram				
17	1446						
18	1504						
19	1562						
20	1620						
21	1678		Messing.				
22	1736						
23	1794						

III. Schemata

1. Erzabrechnung bei auf Andreasberger Hi

Bezeichnung der Erze	Gewicht. brutto		tara		netto.		darin Nässe		Bleibt Trockengewicht.		Gehalt pro 100 Pfd. trocknes Erz. Gold.	Silber.	Blei.	Kupfer.	Me Gold.		Sil
	Ctr.	Pfd.	Ctr.	Pfd.	Ctr.	Pfd.	Ctr.	Pfd.	Ctr.	Pfd.	Quint.		Pfund.		Pfd.	Qnt.	Pfd.

2. Wöchentlicher Probenzettel über auf den Oberhar

Wöchentlic

von *Hütte* N

Namen der Zechen u. Pochwerke.	Laufende Nr.	Schlieg-Sorten.	Der Röste.	Nasser Schlieg.	Gefundene Nässe	Trockener Schlieg	Silber-Gehalt. vom Bergprobirer.	vom Hüttenschreiber
			Nr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Qt.	Qt.

[Pro]birscheine (S. 8.)

[O]berharz) verschmolzenen fremdländischen Erzen.

[Ge]halt.				Bezahlung für												Summa.		
Blei.		Kupfer.		Gold.			Silber.			Blei.			Kupfer.					
Ctr.	Pfd.	Ctr.	Pfd.	Thlr.	Gr.	Pf.	Thlr.	Gr.	Pf.	Thlr.	Gr.	Pf.	Thlr.	Gr.	Pf.	Thlr.	Gr.	Pf.

[H]ütten zu verschmelzenden Oberharzer Blei- und Kupfererze.

[P]robenzettel

Quartal 186

Schieds-Probe.	Thut Silber.			Bleigehalt. vom Bergprobirer.	vom Hüttenschreiber	vom Berggegenprobirer.	untersucht	Schieds-Probe.	Thut Blei.	
Qt.	Pf.	Lt.	Qt.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Ctr.	Pfd.

3. Müsener Probirschein.

Probirschein

über die pro Monat .... 186 ... auf den hierunter bezeichneten Gruben verwogenen Erze.

NB. Bleipreis .... Thlr.; Kupferpreis .... Thlr. pro Centner.

Nro.	Bezeichnung der Gruben etc.	Quantum.		Gehalt à Centner.				Durchschnitts-			Steiger-Preis.		Namen der Käufer.
				Silber.	Blei.	Speise.	Kupfer.	Gehalt	Werth				
								à Centner.					
		Ctr.	Pfd.	Lth.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Lth.	Thlr.	Sgr.	Thlr.	Sgr.	

IV. Preisverzeichniss für Probirgeräthschaften.*)

Nr.	Gegenstände.	Thlr. **)	Gr.	Bezugsquelle.
1	Abdampfschalen von Porzellan (S. 96)	„	2½—12	G.
2	Ambos, grosser (S. 107)	„	25	G.
	„ kleiner (S. 107)	„	10—20	G.
3	Ansiedescherben (S. 81. Taf. VI. Fig. 76.)			
	Goslarsche à Schock = 60 Stück	„	6,2	Töpf. Lange in Goslar.
	Mansfelder à Schock	„	12	Töpf. Birnbaum in Eisleben.
	Freiberger (Taf. VI. Fig. 75) à Schock	„	6	C. G. Kämpfe (Rathhofsgasse in Freiberg.)
4	Ansiedescherbenform (S. 80) Nonne von Messing, Mönch von Holz	„	20	G.
5	Aräometer (S. 111) nach Beaumé mit 2 Spindeln	1	22	K.
	„ — „ für Säuren	„	15	K.
6	Aräometer (Hydrostatische Wage von Nicholson, (S. 440)	1	10	K.
7	Aschensieb (S. 105)	„	19	G
8	Backenkluft (S. 109. Taf. VII. Fig. 129)	1	7½	G.
9	Bechergläser pro Satz (12 Stck.)	„	27½	G.
10	Blasbalg, lederner, für die Probiresse (S. 62)	35—40	„	
11	Blei, silberfreies (S. 131) von dem Königl. Handelsbüreau der Hüttenproducte in Freiberg, gekörnt 100 Pfd.	18		
	in Blöcken = 100 Pfd.	16	„	
12	Bleiblech (S. 110)	„	10	G.
13	Bleischerben (S. 83. Taf. VI. Fig. 93) grosse à Schock	„	10	Töpfer Lange in Goslar.
	mittlere „ „	„	8	
	kleine „ „	„	6,3	

*) Die Probirgeräthschaften sind zu Clausthal theils vom Mechanikus Kulle (K), theils vom Modellmeister Geyer (G) zu beziehen, welcher letztere auch deren Besorgung gegen Baarzahlung nach auswärts übernimmt. Sonstige Bezugsquellen einzelner Geräthschaften sind die Handlungen von Rohrbeck in Berlin, Gresser & Co. daselbst und Nöllner in Darmstadt.

**) 1 Thr. = 30 Ngr. = 300 Pf. = 1½ Silb. Guld. öster. = 1¾ Guld. süddtsch. = 3,71 Frcs.
1 Groschen = 10 „ = 5 Kreuz.; 3,5 Kreuz. „ 12,37 Cent.
1 Pfennig 1,2 „ „ 1,24 „
1 Oestr. Gulden = 100 Neukreuzer.
1 Süddeutsch. Guld. = 60 Kreuzer = 240 Pfennige.

Nr.	Gegenstände.	Thlr.	Gr.	Bezugsquelle.
14	**Bleischerbenform** (S. 80. Taf. VI. Fig. 94). Nonne von Messing, Mönch von Holz	1	„	G.
15	**Bleituten** (S. 82. Taf. VI. Fig. 81) Uslarsche à Schock	1	9	G.
	Freiberger à Schock	„	16	C. G. Kämpfe in Freiberg.
16	**Brille** mit blauen Gläsern . . .	„	25	K. G.
17	**Buckelblech**, siehe Probenblech.			
18	**Bürette**, Geissler'sche Stopfbürette (S. 96. Taf, VI. Fig 111.) .	1–1½	„	G.
	„ Mohr's Quetschhahnbürette (Taf. VII. Fig. 135) . .	¾–1½	„	G.
19	„ mit Stativ und 15 Pipetten	5	6	G.
20	**Capellen** (Siehe S. 89).			
21	**Capellenbrett** (S. 94)	„	5	G.
22	**Capellenform** von Messing (S. 93 Taf. VI. Fig. 97.)	2½	„	K. G.
23	**Capellenpresse** (S. 93. Taf. VI. Fig. 101 und 102)	16	„	G.
24	**Cylinder** von Glas, graduirter (Taf. VI. Fig. 110)			
	„ „ „ (S. 96) 100 C. C.	„	22½	G.
	„ „ „ 200 C. C.	„	27½	G.
	„ „ „ mit Fuss (S. 107)	„	3½–20	G.
	„ „ „ ohne Fuss à Satz zu 6 Stück .	1	15	G.
25	**Digerirgläser** (S. 95) à Stück .	„	1½	G.
26	**Dreifuss** und Triangel (S. 68) .	„	7½	G.
27	**Einguss**, schmiedeeiserner (S. 110)	1	12	G.
28	**Eisentuten** (S. 82. Taf. VI. Fig. 84, 85) hessische grosse, 100 Stck.	3	„	G.
	kleine, 100 Stck.	2	„	G.
29	**Feilen** (S. 107)	„	6–12	G.
30	**Feuerbecken** zu Goldproben (S. 310)	„	18–20	G.
31	**Filtrirstativ** (S. 111) . , . .	„	12½	G.
32	**Fresenius-Will'scher Kohlensäure-Apparat** (S. 124) mit Waage, Grammgewicht und Spirituslampe	6	„	K.
33	**Gabelkluft** (S. 109. Taf. VII. Fig. 128)	1	7½	G.
34	**Gay-Lussac'scher Silberproben-Apparat** (S. 284. Taf. VIII. Fig. 155—163)			K.
	Messingnes Stativ, Wischzeug und Standgefäss (Taf. VIII. Fig. 158) nebst Console	55		
	1 Pfd. Feinsilber zu den gegossenen Röhren F und G nebst Hähnen	29	20	
	Gay-Lussac'scher Schüttelapparat (Taf. VIII. Fig. 162) nebst Stütze	8	10	
	Mulder'scher Schüttelapparat (Taf. VIII. Fig. 164) . . .	4	10	
	Tisch für das Wischzeug . .	2	„	

Nr.	Gegenstände.	Thlr.	Gr.	Bezugsquelle.
	Arbeitsschrank (Taf. VIII. Fig. 155)	7	15	
	1 Bürette nach Gay-Lussac von 201 C. C., in $^1/_1$ getheilt . . .	1	25	
	desgl. von 25 C. C. in $^1/_{10}$ getheilt	2	5	
	21 Stück Probengläser (Taf. VIII. Fig. 156)	6	20	
	2 grössere Flaschen für die Zehntlösungen	1	10	
	2 kleine Flaschen für die Zehntlösungen nebst Pipette von 1 C. C. (Taf. VIII. Fig. 157)	1	15	
	1 Literkolben (Taf. VI. Fig. 109)	„	20	
	$^1/_4$ „		18	
	1 Vollpipette zu 100 C. C. . .		15	
	1 „ „ 1 C. C. . .	„	7	
	1 „ zu 10 Gramm Salpetersäure	„	10	
	1 kleiner Blasebalg	1	5	
35	Gewichte (S. 101)			K.
	Centnergew. Freiberger (100 Pfd. bis 0,5 Pfd.) in Silber.	9	5	
	„ „ (100—0,5 Pfd.) in Argentan	6	25	
	„ „ (100—1 Pfd.) in Silber . .	6	20	
	„ „ (100—1 Pfd.) in Argentan	4	20	
	„ „ 50 Pfdthl. bis 0,5 Pfdthl. in Silber . . .	2	25	
	„ „ 50 Pfdthl. bis 0,5 Pfdthl. in Argentan . .	2	15	
	„ Oberharzer 100—0,5 Pfd. in Platin	16	„	
	„ „ 100—0,5 Pfd. in Silber . .	9	15	
	„ „ 100—0,5 Pfd. in Argentan	7	„	
	„ „ 100—1 Pfd. in Silber . .	7	„	
	„ „ 100—1 Pfd. in Argentan	4	20	
	„ „ 50—0,5 Quint in Silber . .	2	25	
	„ „ 50—0,5 Quint in Argentan	2	20	
	Münzprobengewicht 1000 Thle. (1 Gramm) bis $^1/_{1000}$ in Silber	5	15	
	Münzprobengewicht 1000 Thle. (1 Gramm) bis $^1/_{1000}$ in Argentan	4	15	
	Goldprobengewicht 1000 Thle. ($^1/_2$ Gramm) bis $^1/_{1000}$ in Silber .	4	15	

Nr.	Gegenstände.	Thlr.	Gr.	Bezugsquelle.
	Goldprobengewicht 1000 Thle. ($^1/_2$ Grm.) bis $^1/_{1000}$ in Argentan	3	25	K.
	Grammgewicht 50 Gr. bis 0,001 Gr.	10	„	K.
	„ „ 50 Gr. bis 0,001 Gr. nach Mohr . .	12	„	K.
	„ „ 1 Gr. bis 0,001 Gr. in Platin . . .	6	15	K.
	„ „ 1 Gr. bis 0,001 Gr. in Silber . . .	5	„	K.
	„ „ 1 Gr. bis 0,001 Gr. in Argentan . .	3	20	K.
	Medicinalgew. 1 Pfd. — $^1/_{10}$ Gran. in Messing . .	8	15	K.
	„ „ 1 Unze — $^1/_2$ Gran	„	22	K.
36	Giessblech, siehe Probenblech.			
37	Glascylinder, siehe Cylinder.			
38	Glasröhren[1]), siehe Verbrennungsröhren.			
39	Goldprobenkölbchen (S. 309. Taf. VI. Fig. 108)	„	3	G.
40	Goldprobenstativ, grösseres (S. 310). Taf. VIII. Fig. 170, 171)	3	„	G.
	„ „ kleineres Taf. VIII. Fig. 172) . . .	„	15	G.
	Blechscheibe mit Rand und Handhabe . .	„	25	G.
41	Graphittiegel (S. 85) 1—100 Marker Passauer à Stück 1 Gr. bis	2	25	
42	Haarsieb (S. 107)	„	22,8	G.
	„ für Capellenkläre (S. 90)	„	17,1	G.
43	Haken, Rührhaken (S. 109) . .	„	6	G.
44	Hämmer (S. 107. 110)	„	5—20	G.
45	Heine'sche Probegläser (S. 211. Taf. VI. Fig. 107.)	„	5	G.
46	Hohlmeissel (S. 106)	„	5—6	G.
47	Kessel, kleiner kupferner (S. 111)	1	5	G.
	„ gusseiserner mit Schnauze		19	G.
48	Klemme, (S. 111. Taf. VII. Fig. 136)	„	6	G.
49	Kneifzange (S. 107)		8—12	G.
50	Kohlensäge	„	6	K. G.
51	Kohlensieb (S. 105)	„	26—28	G.
52	Kolben zu Kupferproben (S. 95. Taf. VI. Fig. 104)	„	2—2$^1/_2$	G.
53	Kolbenhalter (S. 111)	1	„	G.
54	Korkbohrer von verzinntem Eisenblech (S. 111)	1—1$^1/_2$	„	G.
55	Kornblei, siehe Blei.			
56	Kornbürste (S. 110)	„	12$^1/_2$	K. G.
57	Kornzange (S. 110)	1	„	K. G.

1) Feine und ordinaire böhmische Glaswaaren, Stopfbüretten, Verbrennungsröhren etc. von Carl Conrad Kittel in Frankfurt a/M. Fahrgasse.

Nr.	Gegenstände.	Thlr.	Gr.	Bezugsquelle.
58	Kornwage, siehe Wagen.			
59	Krücke (Kratze) grosse (S 105) .	„	16	G.
	„ „ kleine (S. 105) .	„	10	G.
60	Kühleisen (S. 109. Taf. VII. Fig. 132)	„	12	G.
61	Kupferprobentiegel, cornische (S 84. Taf. VI. Fig. 90) 12 Sätze à 2 Stück	„	20	Juleff in Redruth.
62	Kupfertuten, hessische (S. 82) grosse (Taf. VI. Fig. 83) 100 Stück	3	10	L. F. Goebel in Epterode.
	„ hessische kleine (Taf. VI. Fig. 82) 100 Stück .	3	„	L. F. Goebel in Epterode.
63	Libelle (S. 108) in Dosenform nach Grösse	$1^1/_2$—3	„	K.
	„ Röhrenlibelle nach Grösse und Empfindlichkeit .	$1^1/_2$—5	—	K.
64	Literkolben, 1 Liter (S. 95. Taf. VI. Fig. 109)	„	16	G.
	$^1/_2$ „	„	14	G.
65	Löffel von Eisen, langgestielt (S. 106)	„	$12^1/_2$	G.
66	Löthrohr (S. 3), messingnes . .	$1^1/_2$—2	„	K. G.
	neusilbernes . .	$1^5/_6$—$2^1/_2$	„	K. G.
67	Loupe (S. 106)	$^5/_6$—$3^1/_2$	„	K.
68	Luftbad von Kupfer (S. 106. Taf. VI. Fig. 58)	1	15	G.
	„ grösseres, 20 Cent. lang, 15 Cm. breit u. 15 Cm. hoch	4—6	„	K. G.
69	Magnetstab (S 110)	„	6	G.
70	Meissel (S. 106)	„	5	K. G.
71	Mengkapsel v. Kupfer (S. 108, Taf. VII. Fig. 126a)	„	20—25	G.
	„ „ „ „ mit Stiel (S. 108. Taf. VII. Fig. 126 b) . .	1	5	G.
72	Mengspatel von Messing (S. 108)	„	5	G.
	„ „ Horn	„	2—7	G.
73	Mensuren von Porzellan, 16 Unzen bis $^1/_2$ Unze (S. 96)	4	„	G
74	Mikroskop zu Salpeterproben (S. 117)	5	20	K.
75	Mörser (S. 106) grosser eiserner .	1—$1^1/_2$		G. (nach Gewicht.)
	„ kleiner eiserner .	„	$12^1/_2$	G.
	„ messingner . .	3		G.
76	Muffeln (S. 86) grosse Goslarsche (Taf. I. Fig. 6, c; Taf. II. Fig. 20, a)	„	8,1	Töpfer Lange in Goslar u. G.
	Blatt dazu	„	2,7	Töpfer Lange in Goslar u. G.
	„ Freiberger nebst Blatt .	„	15—20	Meissener Porzellanfabrik.
	„ hessische (6 bis 16 Zoll lang)	$^1/_2$—2	„	G.

Nr.	Gegenstände.	Thlr.	Gr.	Bezugs-quelle.
77	Muffelofen, kleiner eiserner Münzofen ohne Rost (S. 42. Taf. I. Fig. 1—3) 62—70 Pfd. schwer . . .	17—20	„	G.
	„ kleiner eiserner Münzofen mit Rost (S. 44. Taf. I. Fig. 8, 9) . .	32	„	G.
	„ grosser eiserner Muffelofen (S. 43 Taf. I. Fig. 4—6) etwa 280 Pfd. schwer	48	„	G.
78	Muffelofen für Steinkohlenfeuerung. 2 solcher Oefen, einer mit Heizthür vorn (S. 47. Taf. II. Fig. 19) und einer mit solcher hinten (S. 49. Taf. III. Fig. 29) kosteten an Materialien 98 Thlr. 10 Gr., an Arbeitslöhnen 45 „ 23 „ zusammen	144	3	
79	Pincette (S. 107) von Messing (Kornkluft) .	„	15—20	K.
	„ „ „ mit Elfenbeinspitzen	„	27½	K.
	„ „ „ kleiner mit Elfenbeinspitzen (Taf. VI. Fig. 122)	„	25	K.
	„ von Eisen (Taf. VI. Fig. 123)	„	12½	K. G.
80	Pipette (S. 97. Taf. VI. Fig. 112) von 25 C. C. Inhalt	„	10	G.
	„ von 150 C. C. Inhalt . .	„	17½	G.
81	Porzellanröhren (S. 86) 28 Gr. bis	2	9	G.
82	Porzellanschalen (S. 96) . . .	„	2½—10	G.
83	Porzellantiegel (S. 96) . . .	„	2½—5½	G.
84	Probenblech (Buckelblech) mit 42 Löchern (S. 109) . .	2	4	G.
	„ kleines (S. 110. Taf. VII. Fig. 131)	„	25	G.
85	Probenbrett (S. 109)	„	7½	
86	Probenbüchsen (S. 112), tannene grosse 1 Schock (60 Stck.)	1	27,1	G.
	kleine 1 „ „ „	„	22,8	G.
87	Probengläser mit eingekerbtem Stöpsel und eingeschliffenen Rinnen im Rand zum Zubinden (S. 17)	„	6	G
88	Probenlöffel (S. 108 Taf. VI. Fig. 124) von Messing	„	5—10	G.
89	Proberöhren	„	0,8—1	G.
90	Proberöhrenstativ	„	12,5	G.
91	Probirblei, gekörnt, mit 0,5 Quint Silber in 100 Centnern, siehe Blei.			
92	Probirkluft (S. 109. Taf. VII. Fig. 127)	1⅙—1⅓	„	G.
93	Probirnadeln (S. 108) für Silber	2	20	G.
94	Probirstein (S. 108), geschliffener Kieselschiefer	„	15	G.

Nr.	Gegenstände.	Thlr.	Gr.	Bezugsquelle.
95	Quetschhahn (S. 97. Taf. VIII. Fig 161 a)	"	3	G.
96	Quetschhahnbürette (S. 97. Taf. VIII. Fig. 135)	3/4—1 1/3	"	G.
97	Raspel (S. 107)	"	5—7 1/2	G.
98	Räumeisen (S. 105)	"	12	G.
99	Reibschalen, grosse gusseiserne, ohne Reiber (S. 106. Taf. VI. Fig. 117) .	1	2,5	G.
	" kleine gusseiserne mit Pistill (S. 106. Taf. VI. Fig. 116) . . .	"	11,5	G.
	" von Achat	1 1/2—5	"	G.
	" " Porzellan . . .	"	20—25	G.
	" " Serpentin . .	"	5—15	G.
100	Retorte von Glas (S. 86) . . .	"	9 1/2—14	G.
	" " Porzellan (S. 86) . .	1/2—2	"	G.
	" " hessischem Thon (S. 86)	1/3—1 1/3	"	G.
101	Röhren, siehe Porzellan und Glasröhren			
102	Röstscherben (S. 81. Taf. VI. Fig. 73), Goslarsche à Schock (60 Stück)	"	6,9	LANGE in Goslar.
	Freiberger à Schock	"	6	KAEMPFE in Freiberg.
103	Röstspatel (S. 110. Taf. VI. Fig. 125)	"	12 1/2	G.
104	Rührstäbe		2 1/2	G.
105	Salzbrenner (S. 108)	2	20	G.
106	Schaufel (S. 105) hölzerne . . .		3 1/2	G.
	" eiserne . . .		20—25	G.
107	Schere (S. 107)		5—20	G.
108	Schiffchen, von Porzellan (S. 108. Taf. VI. Fig. 114) .	"	2 1/2—8	G.
	" von Messing (S. 108. Taf. VI. Fig. 113) .	"	5	G.
109	Schmelztiegel, z. B. hessische Viertelschoppentiegel (S. 84) 100 Stück .	4	15	CLAUS GRÄBENSTEIN in Grossalmerode oder GOEBEL in Epterode.
	" hessische kleine Fünfter (S. 84) 100 Stück	2	15	
	" schmiedeeiserne (S. 88. Taf. VI. Fig. 91, 92) 1 Stück	"	12—15	G.
	" gusseiserne (S. 88) 1 Stück	"	4	G.
	" porzellane, siehe Porzellantiegel.			
110	Schraubstock (S. 106)	10—12	"	G.
111	Schwefelwasserstoffapparat (S. 96. Taf. VI. Fig. 106) . .	"	15	G.
112	Sefströmscher Ofen (S. 63. Taf. IV. Fig. 51)	4—12 1/2	"	G.
113	Sichertrog, (S. 107. Taf. VI. Fig. 120)	"	12 1/2	G.
	" (Taf. VI. Fig. 121)	"	7 1/2	G.

Nr.	Gegenstände.	Thlr.	Gr.	Bezugsquelle.
114	Sieb, Haarsieb nebst Trommel (S 107)		22.8	G.
	Messingdrahtsieb (S. 107) von 26,6 Gr. bis	1	10	G.
	Kohlensieb (S. 105)	$^2/_3$—$^1/_3$	„	G.
115	Spirituslampe (S. 95)	„	9—12	G.
116	Spritzflasche (S. 95. Taf. VI. Fig. 105)	„	6—10	G.
117	Stahlmörser (S. 107. Taf. VI. Fig. 118)	3	20	K. G.
118	Stockschere (S. 107)	3—4	„	G.
119	Stöpselgläser für Säuren etc. .	„	$5^1/_2$—10	G.
120	Thermometer bis 300° Celsius getheilt (S. 111) . .	2—$2^3/_4$		K. G.
	„ „ zu Salpeterproben bis 50° R.		$17^1/_2$	K.
121	Tiegelzange, grosse (S. 109. Taf. VII. Fig. 130) . .	$^5/_6$—$1^1/_3$	„	G.
	„ kleine (S. 111. Taf. VII. Fig. 131) . .	„	10—12	G.
	„ kleine mit Platinspitzen	$1^1/_2$—$2^1/_2$	„	K.
122	Trichter (S. 95)	„	2	G.
123	Trichtergestell, siehe Filtrirgestell.			
124	Trockengestell mit Drahtgeflecht (S. 106)	1	15	G.
125	Trockenpfanne (S. 106) von Eisenblech	„	20	G.
126	Trockenscheibe (S. 106. Taf. IV. Fig. 60)	6	22,5	G.
127	Uhrgläser (S. 108)	„	2	G.
	2 Gläser mit Zwinge (S. 108. Taf. VIII. Fig. 150)	„	5	G.
128	Verbrennungsöfen	2—$2^1/_2$	„	G.
129	Verbrennungsröhren (S. 86) .	„	$2^1/_2$—5	G.
130	Wagen	—	—	K.
	Kornwage ohne Balancirung des vordern Schiebers . . .	39	„	
	Desgl. mit Balancirung (S. 99. Taf. VII. Fig. 137, 138) . . .	41	„	
	Vorwage (S. 101. Taf. VII. Fig. 140, 141)	21	„	
	Apothekerwage (S. 101. Taf. VII. Fig. 142)	$5^2/_3$—$6^1/_6$	„	
	Handwage (S. 101)	„	15—20	
131	Walzwerk für Goldproben (S. 107. Taf. VIII. Fig 119)	10—15	„	K. G.
132	Wasserbad, kupfernes (S. 106. Taf. IV. Fig. 56) 15 Pfd. schwer	10	„	G.
	desgl. kleineres	4—6	„	G.
	gusseisernes (S. 68. Taf. IV. Fig. 57)	„	5	G.
133	Windofen, transportabler (S. 57 Taf. IV. Fig. 45)	$3^1/_2$—25	„	G.

V. Beispiele von amtlichen Bestimmungen über Vornahme und Honorirung dokimastischer und analytisch-chemischer Proben.

1. Vornahme dokimastischer und chemisch-analytischer Untersuchungen für Parteien durch das k. k. Generalprobiramt zu Wien.

Das Generalprobiramt wird ermächtigt, nach Massgabe der Zulässigkeit der eigentlichen Berufsgeschäfte, dokimastische und chemisch-analytische Untersuchungen für Parteien vorzunehmen und Atteste über die Resultate der Untersuchungen auszustellen.

Hierbei hat der nachstehende Gebührentarif in Anwendung zu kommen und vom 1. Sept. 1861 angefangen in Wirksamkeit zu treten.

Tarif

der beim k. k. Generalprobiramte für dokimastische und chemisch-analytische Untersuchungen einzuhebenden Gebühren.

A. Dokimastische Untersuchungen.

	Oester. Währung.²)		Preuss. Cour.	
1. Bleiprobe auf trocknem Wege	1 Fl.	— kr.	— Thlr.	20 Sgr.
2. „ mit Zuhülfenahme d. nassen Weges	2 „	— „	1 „	10 „
3. Kupferprobe auf nassem Wege	1 „	— „	— „	20 „
4. „ „ tr. „	2 „	— „	1 „	10 „
5. Eisenprobe „ n. „	1 „	— „	— „	20 „
6. „ „ tr. „	1 „	50 „	1 „	— „
7. Silber, Bestimmung des Gehaltes in Legirungen	1 „	— „	— „	20 „
8. Silber, Erzprobe	1 „	20 „	— „	24 „
9. Gold, Best. d. Geh. in Leg. incl. der Silberbestimmung	1 „	50 „	1 „	— „

1) Oester. Ztschr. 1861. S. 295.

2) 1 Oester. Gulden zu 100 Neukreuzer zu 10 Tausendthl. = 20 Sgr. od. Ngr. = 1 Thlr. = 30 Sgr., Ngr. oder Groschen) = 1 Guld. 10 Kreuz. süddeutscher Währung (1 süddeutscher Gulden = 60 Kreuzer à 4 Pf.)

	Fl.	kr.	Thlr.	Sgr.
10. **Gold**, Erzproben einschliessl. der Silberbest. vom niedersten Gehalte an güldischem Ag bis 0,01 Pfd. =	10	—	6	20
aufwärts 0,02 „	8	—	5	10
„ 0,05 „	6	50	4	10
„ 0,10 „	5	—	3	10
„ 0,20 „	3	50	2	10
bei einem Gehalte an güldischem Ag über 0,20 Pfd. bis zum höchsten Gehalte	2	—	1	10
11. **Quecksilberprobe** durch Destillation	1	50	1	—
12. **Antimonprobe** auf Schwefelantimon u. metallisches Antimon	2	—	1	10
13. **Wismuthprobe** auf trocknem Wege	2	—	1	10
14. **Zinkprobe** auf nassem Wege	1	—	—	20
15. „ „ tr. „	3	—	2	—
16. **Zinnprobe**	2	—	1	10
17. **Kobalt- u Nickel-Bestimmung** nach PLATTNER, beide Metalle zusammen	3	—	2	—
18. **Braunstein**, Best. d. Gehaltes an Mangansuperoxyd . . .	1	50	1	—
19. **Arsen**, Best. d. Geh. in Erzen durch Sublimation	2	—	1	10
20. **Schwefel**, Best. d. Geh. in Erzen durch Destillation . .	1	50	1	—
21. **Schwefel**, Best. d. Geh. auf nassem Wege	2	—	1	10
22. **Lechprobe**	1	—	—	20
23. **Brennmaterialien** (Braun- u. Steinkohle, Torf etc.):				
a. Best. d. Wassergehaltes . .	—	50	—	10
b. „ „ Aschengehaltes . .	—	50	—	10
c. „ „ Koksmenge	—	75	—	15
d. „ „ Heizkraft n. BERTHIER	—	75	—	15
e. „ „ Schwefelgehaltes . .	2	—	1	10
24. Best. d. Werthes von **Potasche u. Soda**	1	—	—	20

B. Analytische Proben.

	Fl.	bis Fl.	Thlr.	Ngr.	bis Thlr.	Ngr.
1. Qualitative Unters. einer einfachen Verb. . . .	2 bis	5 Fl. =	1 Thlr.	10 Ngr. bis	3 Thlr.	10 Ngr.
2. Qualitative Unters. zusammenges. Verb. . . .	5 „	10 „	3 „	10 „ „	6 „	20 „
3. Quantitative Best. einzelner Stoffe und einfacherer Verb.	5 „	15 „	3 „	10 „ „	10 „	— „
4. Quantitative Analysen zusammenges. Verb. .	15 „	25 „	10 „	— „ „	16 „	20 „

Das Resultat der Analyse ist in dem auszustellenden Atteste in der Regel nur nach den gefundenen Bestandtheilen und deren Zahlenverhältniss anzugeben; sollte eine schriftliche Auseinandersetzung der Methode mit Angabe aller Einzelnheiten gefordert werden, so ist hierfür die Gebühr um Ein Drittheil zu erhöhen.

Wien, d. 19. Aug. 1861.

2. Auszug aus dem Regulativ für beeidete Handels-Chemiker. [1])

§. 1. Die Proben von Waaren, die Gegenstand einer Streitfrage geworden sind, müssen so gewählt werden, dass sie die durchschnittliche Qualität der Waare möglichst genau darstellen, und entweder von dem Chemiker selbst genommen sein, oder es müssen ihm dieselben je nach der Natur des Artikels in Glas oder Blech wohl verwahrt und mit den Siegeln beider Parteien versehen übergeben werden. Im letzteren Falle tritt dort, wo bei k. k. Zollämtern u. s. w. eingelangte Waaren von dem Empfänger beanstandet werden und das Siegel des Versenders wegen des entfernten Aufenthaltsortes desselben nicht angelegt werden kann, das Siegel des Zollamtes an die Stelle des zweiten Siegels.

Die Handels-Chemiker haben die übernommenen Untersuchungen stets selbst auszuführen oder doch persönlich zu überwachen; in dem hierzu bestimmten Laboratorium dürfen chemische Arbeiten zum Behufe der gewerblichen Production von Chemikalien nicht vorgenommen werden.

1) Oesterr. Ztschr. 1861. S. 301.

§. 2. Es sind von dem Gegenstande der Streitfrage stets zwei Proben zu nehmen, wovon eine zur Untersuchung unmittelbar zu verwenden, die andere unter geeigneten Vorsichten und Vornahme der im §. 1 bezeichneten Versiegelung von dem adhibirten Chemiker zur eventuellen Nachprüfung aufzubewahren ist.

§. 3. Ueber das Ergebniss der Untersuchung wird ein schriftliches Attest oder Gutachten ausgefertigt und den Auftraggebern mitgetheilt.

§. 4. Den Zeugnissen und Protokollen der beeideten Handels-Chemiker kommt rücksichtlich des Inhaltes, d. i. in Ansehung der darin angegebenen Resultate des Befundes und der Meinungsäusserung der Chemiker hierüber, die Beweiskraft öffentlicher Urkunden nur zwischen jenen Parteien, welche bei der Vornahme des Befundes gegenwärtig waren und mit ihren allfälligen Bemerkungen gehört wurden, und nur dann zu, wenn diese Parteien dazu gehörig vorgeladen worden sind und entweder in einer besonderen Urkunde oder in dem Protokolle ausdrücklich erklärt haben, dass sie unter sich den Inhalt des Befundes als beweiskräftig anerkennen wollen.

Gegen Personen, welche nicht auf obige Weise an der Vornahme des Befundes betheiligt waren, haben die Zeugnisse und Protokolle der beeideten Handels-Chemiker nur dann die Beweiskraft einer öffentlichen Urkunde, wenn es sich blos um die Bestätigung der Thatsache handelt, dass die Handels-Chemiker bezüglich einer bestimmten Sache eine Untersuchung und darüber ein Zeugniss von gewissem Inhalte einer bestimmten Person angestellt haben.

§. 5. Jeder Handels-Chemiker ist verpflichtet, über die von ihm vorgenommenen Untersuchungen ein ordentliches Protokoll zu führen; dieses muss vor dem Gebrauche Blatt für Blatt mit fortlaufenden Zahlen bezeichnet und der Gewerbsbehörde vorgelegt werden, welche den Namen des Handels-Chemikers, für welchen es bestimmt ist, die Zahl der darin begriffenen Blätter und den Tag der Beglaubigung unter amtlicher Besiegelung einer durchgezogenen Schnur darauf anzumerken hat.

Der Handels-Chemiker hat dieses Protokoll in deutscher Sprache und in chronologischer Ordnung mit fortlaufenden Nummern zu führen, bei jeder Untersuchung anzugeben, über wessen Auftrag selbe stattgefunden hat, die bei der Untersuchung angewendete Methode und den Inhalt des abgegebenen Gutachtens

nebst der Nummer und Bezeichnung der aufzubewahrenden Probe anzuführen.

Das auszustellende Zeugniss hat unter Bezug auf die Nummer des Protokolls die gleichen Daten zu enthalten.

§. 6. Die Gebühren einer chemischen Untersuchung, welche der Auftrag gebenden Partei von dem Handels-Chemiker immer bei der Uebernahme der Untersuchung selbst bekannt gegeben werden müssen, sind vorbehaltlich künftiger Aenderungen auf Grundlage der zu machenden Erfahrungen, wie folgt:

I. In gewöhnlichen Fällen:

	Oester. Währ.	Preuss. Cour.	
1. Qualitative Analyse von Legirungen, Kalksteinen, Mergeln und andern einfachen Mineralien und Salzen .	3 Fl.	2 Thlr.	— Sgr.
2. Quantitative Analyse derselben . .	15 „	10 „	— „
3. Qualitative Analyse von zusammengesetzten Mineralien, Schmelzfarben, Porzellan, Glas- und Thonwaaren, Hohofenschlacken, u. drgl. . . .	8 „	5 „	20 „
4. Quantitative Analyse derselben . .	20 „	13 „	10 „
5. Qualitative Analyse von Brunnenwässern für technische Zwecke und bei oberflächlich gestellten Fragen	5 „	3 „	10 „
6. Quantitative Bestimmung eines einzelnen Bestandtheiles	5 „	3 „	10 „
7. Qualitative Analyse von Mineralwässern als Handelswaare . . .	15 „	10 „	— „
8. Quantitative Analyse von Mineralwässern:			
a) Untersuchung bezüglich einer etwaigen Unterschiebung anderer Wässer unter imitirten Marken .	50 „	33 „	10 „
b) Quantitative Quellen-Analyse auf sämmtliche Bestandtheile mittelst wiederholter controlirender Analyse	150 „	100 „	— „
9. Technische Probe von Potasche, Soda, Laugen, Ammoniak und Säuren mittelst Mass-Analyse	1 „	— „	20 „
Mittelst wiederholter controlirender Analyse	2 „	1 „	10 „

§. 2. Es sind von dem Gegenstande der Streitfrage stets zwei Proben zu nehmen, wovon eine zur Untersuchung unmittelbar zu verwenden, die andere unter geeigneten Vorsichten und Vornahme der im §. 1 bezeichneten Versiegelung von dem adhibirten Chemiker zur eventuellen Nachprüfung aufzubewahren ist.

§. 3. Ueber das Ergebniss der Untersuchung wird ein schriftliches Attest oder Gutachten ausgefertigt und den Auftraggebern mitgetheilt.

§. 4. Den Zeugnissen und Protokollen der beeideten Handels-Chemiker kommt rücksichtlich des Inhaltes, d. i. in Ansehung der darin angegebenen Resultate des Befundes und der Meinungsäusserung der Chemiker hierüber, die Beweiskraft öffentlicher Urkunden nur zwischen jenen Parteien, welche bei der Vornahme des Befundes gegenwärtig waren und mit ihren allfälligen Bemerkungen gehört wurden, und nur dann zu, wenn diese Parteien dazu gehörig vorgeladen worden sind und entweder in einer besonderen Urkunde oder in dem Protokolle ausdrücklich erklärt haben, dass sie unter sich den Inhalt des Befundes als beweiskräftig anerkennen wollen.

Gegen Personen, welche nicht auf obige Weise an der Vornahme des Befundes betheiligt waren, haben die Zeugnisse und Protokolle der beeideten Handels-Chemiker nur dann die Beweiskraft einer öffentlichen Urkunde, wenn es sich blos um die Bestätigung der Thatsache handelt, dass die Handels-Chemiker bezüglich einer bestimmten Sache eine Untersuchung und darüber ein Zeugniss von gewissem Inhalte einer bestimmten Person angestellt haben.

§. 5. Jeder Handels-Chemiker ist verpflichtet, über die von ihm vorgenommenen Untersuchungen ein ordentliches Protokoll zu führen; dieses muss vor dem Gebrauche Blatt für Blatt mit fortlaufenden Zahlen bezeichnet und der Gewerbsbehörde vorgelegt werden, welche den Namen des Handels-Chemikers, für welchen es bestimmt ist, die Zahl der darin begriffenen Blätter und den Tag der Beglaubigung unter amtlicher Besiegelung einer durchgezogenen Schnur darauf anzumerken hat.

Der Handels-Chemiker hat dieses Protokoll in deutscher Sprache und in chronologischer Ordnung mit fortlaufenden Nummern zu führen, bei jeder Untersuchung anzugeben, über wessen Auftrag selbe stattgefunden hat, die bei der Untersuchung angewendete Methode und den Inhalt des abgegebenen Gutachtens

nebst der Nummer und Bezeichnung der aufzubewahrenden Probe anzuführen.

Das auszustellende Zeugniss hat unter Bezug auf die Nummer des Protokolls die gleichen Daten zu enthalten.

§. 6. Die Gebühren einer chemischen Untersuchung, welche der Auftrag gebenden Partei von dem Handels-Chemiker immer bei der Uebernahme der Untersuchung selbst bekannt gegeben werden müssen, sind vorbehaltlich künftiger Aenderungen auf Grundlage der zu machenden Erfahrungen, wie folgt:

I. In gewöhnlichen Fällen:

		Oester. Währ.		Preuss. Cour.			
1.	Qualitative Analyse von Legirungen, Kalksteinen, Mergeln und andern einfachen Mineralien und Salzen .	3	Fl.	2	Thlr.	—	Sgr.
2.	Quantitative Analyse derselben . .	15	„	10	„	—	„
3.	Qualitative Analyse von zusammengesetzten Mineralien, Schmelzfarben, Porzellan, Glas- und Thonwaaren, Hohofenschlacken, u. drgl. . . .	8	„	5	„	20	„
4.	Quantitative Analyse derselben . .	20	„	13	„	10	„
5.	Qualitative Analyse von Brunnenwässern für technische Zwecke und bei oberflächlich gestellten Fragen	5	„	3	„	10	„
6.	Quantitative Bestimmung eines einzelnen Bestandtheiles	5	„	3	„	10	„
7.	Qualitative Analyse von Mineralwässern als Handelswaare . . .	15	„	10	„	—	„
8.	Quantitative Analyse von Mineralwässern:						
	a) Untersuchung bezüglich einer etwaigen Unterschiebung anderer Wässer unter imitirten Marken .	50	„	33	„	10	„
	b) Quantitative Quellen-Analyse auf sämmtliche Bestandtheile mittelst wiederholter controlirender Analyse	150	„	100	„	—	„
9.	Technische Probe von Potasche, Soda, Laugen, Ammoniak und Säuren mittelst Mass-Analyse	1	„	—	„	20	„
	Mittelst wiederholter controlirender Analyse	2	„	1	„	10	„

	Oester. Währ.		Preuss. Cour.	
10. Untersuchungen von Schwefel und Phosphor	2 Fl.	1 Thlr.	10 Sgr.	
11. Technische Probe von Jod, Braunstein, Chlorkalk, Salpeter, Cyankalium, Jodkalium, chromsaurem Kali, chlorsaurem Kali, Zinnsalz . . .	2 „	1 „	10 „	
12. Werthbestimmung v. Knochenmehl, Gyps, Bestimmung des Kalkgehaltes von Kalksteinen, Mörtel und Cementen	4 „	2 „	20 „	
13. Bestimmungen der Heizkraft von Brennmaterialien nach BERTHIER .	5 „	3 „	10 „	
14. Bestimmung des Gehaltes von Hütten-Producten, Erzen, Salzen und Legirungen an Eisen, Kupfer, Zinn, Chrom, Kobalt, Nickel, Arsen, Antimon, Zink, Wismuth, Quecksilber	5 „	3 „	10 „	
Ebenso die Bestimmung des Gold- und Silbergehaltes.				
15. Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Düngerarten, Futterstoffen und anderen Producten organischen Ursprunges	5 „	3 „	10 „	
16. Bestimmung des Zuckergehaltes in Rüben, Pflanzensäften, Honig, Rohzucker, Melasse; Best. des Stärkegehaltes in Kartoffeln u. Mehlsorten	5 „	3 „	10 „	
17. Bestimmung des Aschenrückstandes von Graphit, Steinkohlen. . . .	2 „	1 „	10 „	
18. Bestimmung des Schwefelgehaltes in allen Gattungen Braun- und Steinkohlen	3 „	2 „	— „	
19. Werthbestimmung von Leimsorten und Gärbestoffen bei Uebergabe einer einzigen Probe	6 „	4 „	— „	

20. Bestimmung des Alkohol- und Extractgehaltes von Wein und Bier . . . . . . 1—6 Fl. — Thlr. 20 Sgr. bis 4 Thlr. — Sgr.

21. Bestimmung des Alkoholgehaltes von Brantwein u. anderen geistigen Getränken . 30 kr. — „ 10 „

	Oester. Währ.	Preuss. Cour.
22. Werthbestimmung v. Knochenkohlen hinsichtlich ihres Entfärbungsvermögens .	6 Fl.	4 Thlr. — Sgr.
23. Werthbest. von Guano, Düngstoffen u. Knochenkohle mittelst completer technischer Analyse	10 Fl.	6 „ 20 „
24. Untersuchung von Nahrungsmitteln auf Verfälschung	1—3 Fl.	— Thlr. 20 Sgr. bis 2 Thlr. — Sgr.
25. Die Untersuchung von Gespinnsten u. Geweben, ob sie aus Leinen, Baumwolle, Schafwolle, Seide oder anderen Stoffen od. aus einem Gemenge dieser Stoffe bestehen	1—2 Fl.	— Thlr. 20 Sgr. bis 1 Thlr. 10 Sgr.
26. Untersuchung von Seifen:		
a) qualitative . . .	3 Fl.	2 „ — „
b) quantitative eines Bestandtheiles daraus . .	5 Fl.	3 „ 10 „
c) quantitative vollständige Analyse	20 Fl.	13 „ 10 „
27. Werthbest. v. Weinstein hinsichtlich des Gehaltes an weinsaurem Kali u. Kalk	3—6 Fl.	2 „ — „ 2 „ 4 „ — „
Untersuchung auf weinsaures Kali allein	3 Fl.	2 „
28. Werthbestimmung von Sämereien, als: Anis, Fenchel, Kümmel u. s. w. hinsichtlich des Geh. an ätherischem Oel	8 Fl.	5 „ 10 „
29. Untersuchung von Alkaloiden und ähnlichen Stoffen	2—10 Fl.	1 „ 10 „ „ 6 „ 20 „
30. Untersuchung von Talgarten, Wachs, Fett, fetten u. ätherischen Oelen, von Farbstoffen u. Farbwaaren, von Harzen u. anderen Materialien organischen Ursprungs auf Verfälschung:		

	Oester. Währ.	Preuss. Cour.
a) qualitativ	4 Fl.	2 Thlr. 20 Gr. – Pfg.
b) quantitativ . . .	9 „	6 „ — „ — „
31. Prüfung von Metallen, Salzen und anderen Materialien unorganischen Ursprunges auf Verfälschung und Verunreinigung	1—3 Fl.	— „ 20 „ 2 „

II. In besonderen Fällen, wo die Ausfertigung eines gemeinsamen Attestes der beeideten Handels-Chemiker veranlasst wurde, sind die im vorstehenden Verzeichnisse bestimmten Gebühren im doppelten Betrage zu entrichten.

III. Für Untersuchungen, die vorstehend nicht speciell aufgeführt sind, werden die Gebühren nach Verhältniss vorstehender Ansätze und nach beiderseitigem Uebereinkommen zwischen der Partei und dem Chemiker, in Fällen gerichtlichen Einschreitens aber durch das Gericht bestimmt.

3. Taxtarif für die Arbeiten im Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt.

(Nach der Oester. Ztschr. 1866. S. 88).

	Guld.	Thlr.
Qualitative Analyse von Legirungen, Kalksteinen, Mergeln, Steinsalzsorten und anderen einfachen Mineralien	3	2
Quantitative Analyse derselben	10—20	$6^2/_3$—$13^1/_3$
Qualitative Analyse zusammengesetzter Mineralien	6	4
Quantitative Analyse	20—30	$13^1/_3$—20
Qualitative Analyse von Brunnenwässern	5	$3^1/_3$
Quantitative Analyse	20—30	$13^1/_3$—20
Qualitative Analyse v. Mineralwässern	30	20
Quantitative „	150—200	100—$133^1/_3$
„ „ v. Salzsoolen und Mutterlaugen.	30	20
Heizkraftbestimmungen von Brennmaterialien nebst Aschen- und Wasserbestimmung	5	$3^1/_3$

	Guld.	Thlr.
Bestimmung eines einzelnen Metalles in Hüttenproducten und Erzen	5	3⅓
Silberprobe	5	3⅓
Goldprobe, je nach dem Halt . . .	10—40	6⅔—26⅔
Kohlenstoffbestimmung in Eisensorten	15	10
Quantitative Analyse von Eisen- und Stahlsorten	40—60	26⅔—40
Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Düngersorten	5	3⅓
Aschenbestimmung v. Kohlen, Graphit	3—5	2—3⅓
Analyse von Ackererden	30—50	20—33¼
„ „ Cementen	30	20

Berichtigungen.

S. 329, 331 und 333 lies $\dddot{\bar{A}}l$ statt $\ddot{\bar{A}}l$.

Orts- und Sachregister.

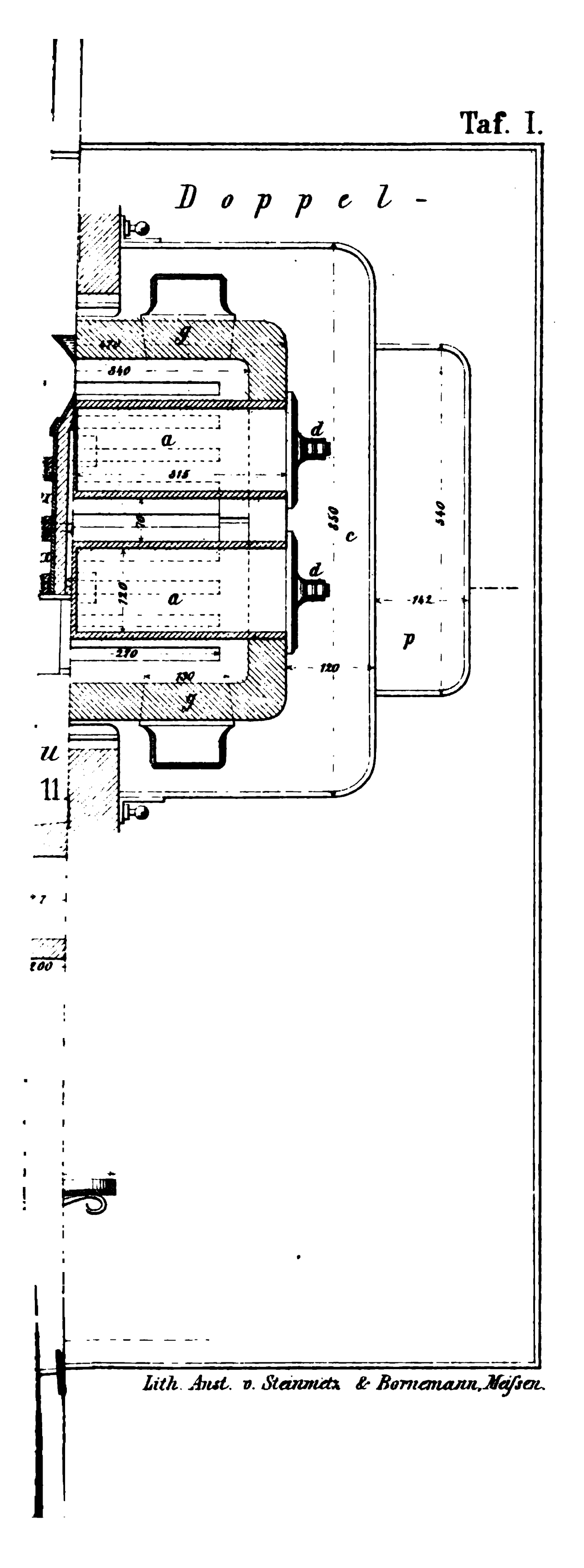
C.

D.

E.

Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

Taf. I.



Lith. Anst. v. Steinmetz & Bornemann, Meissen.

Taf. II.

Fig. 23.
Nach a b.

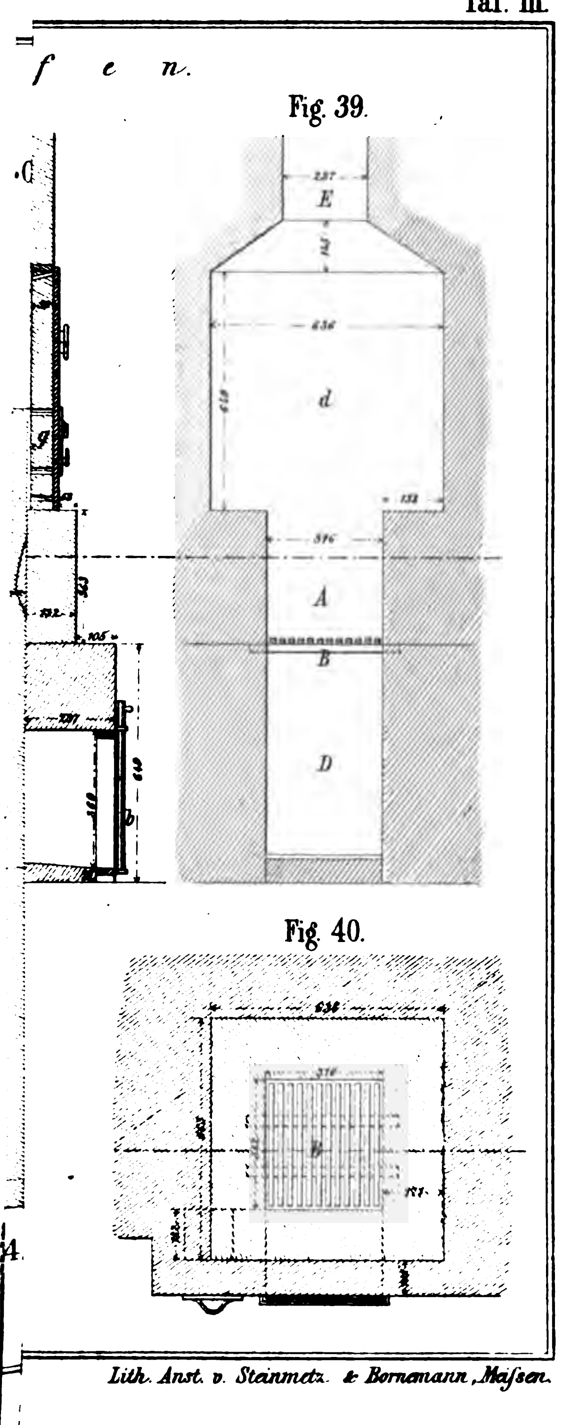
Fig. 24.
Nach c d.

Lith. Anst. v. Steinmetz & Bornemann, Meissen.



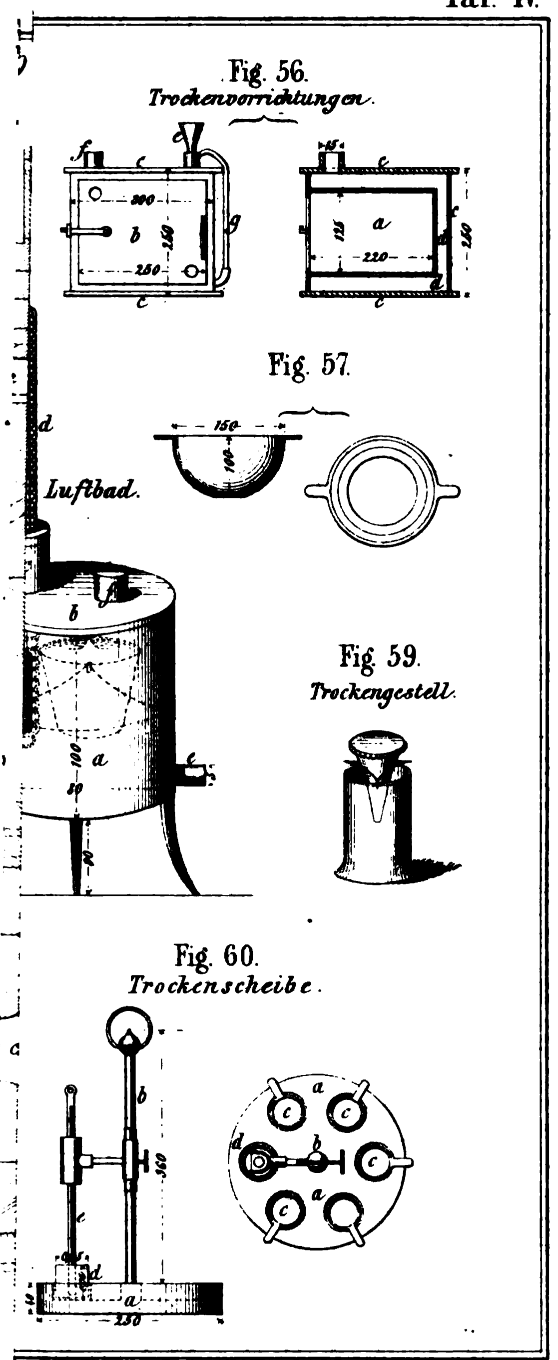
Taf. III.

f e n.



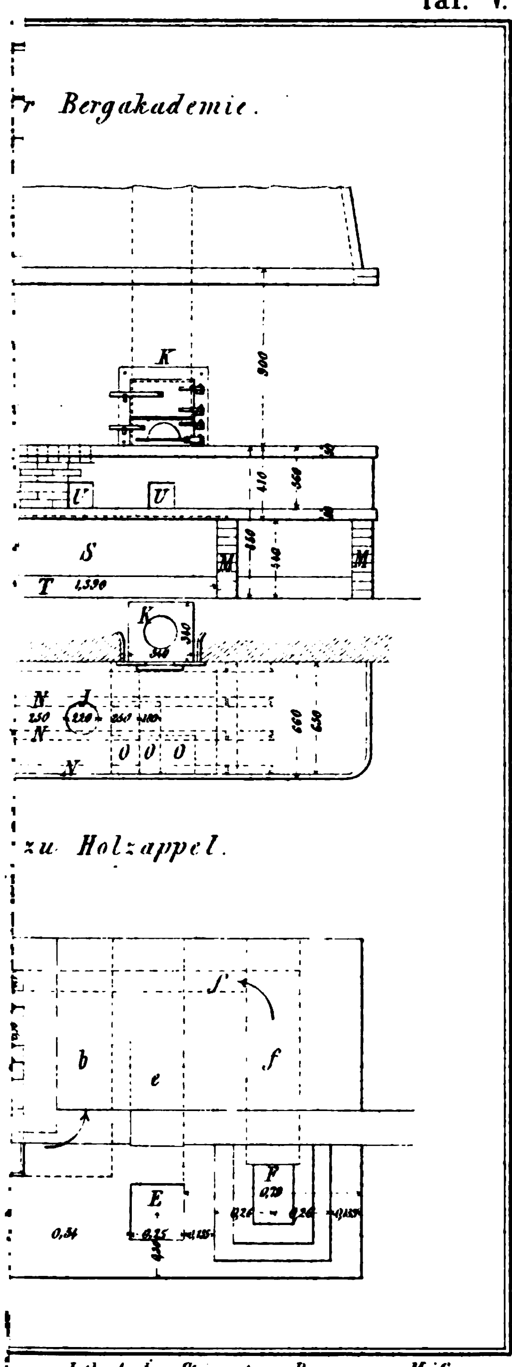
Lith. Anst. v. Steinmetz & Bornemann, Meissen.

Taf. IV.

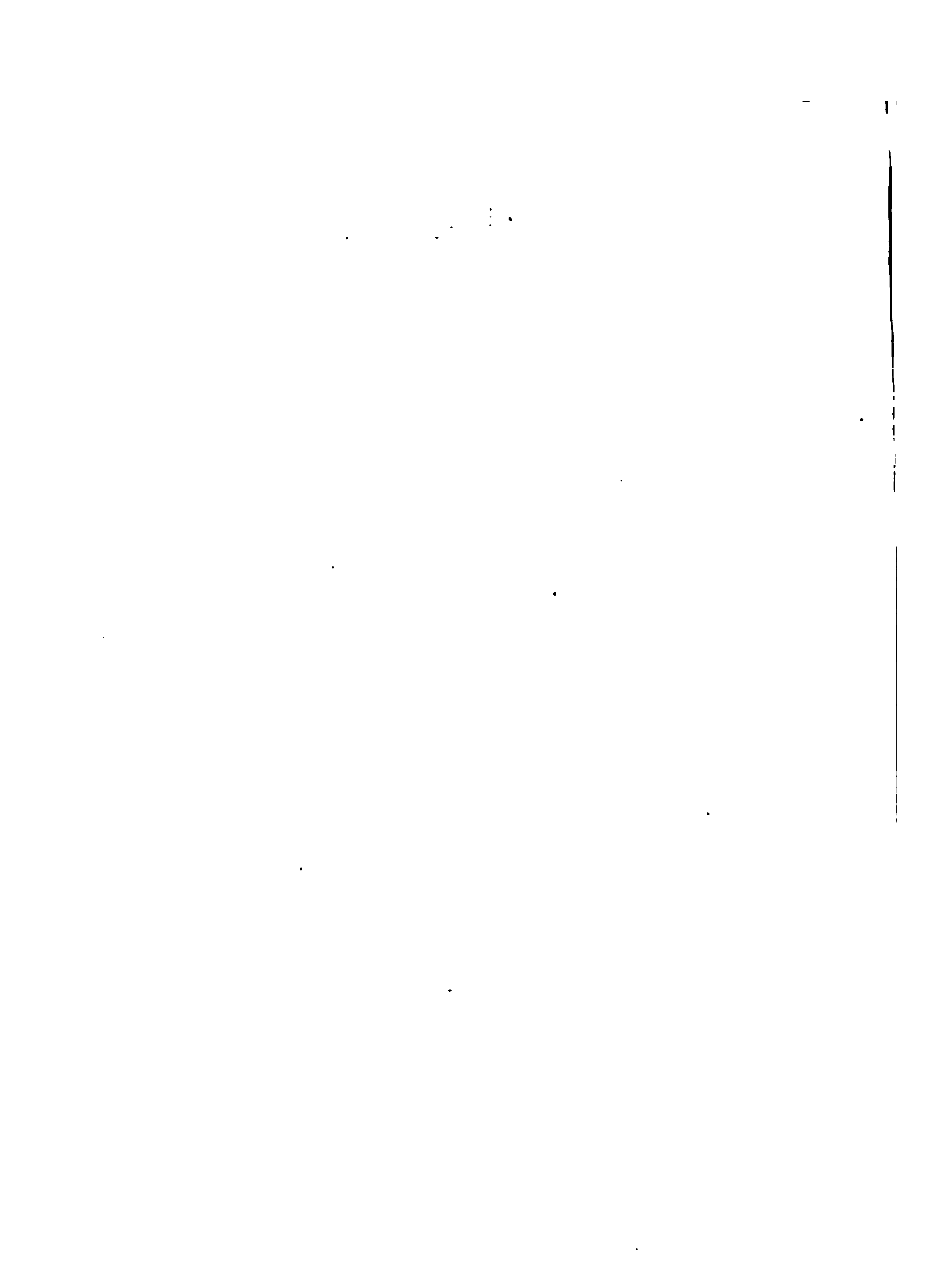


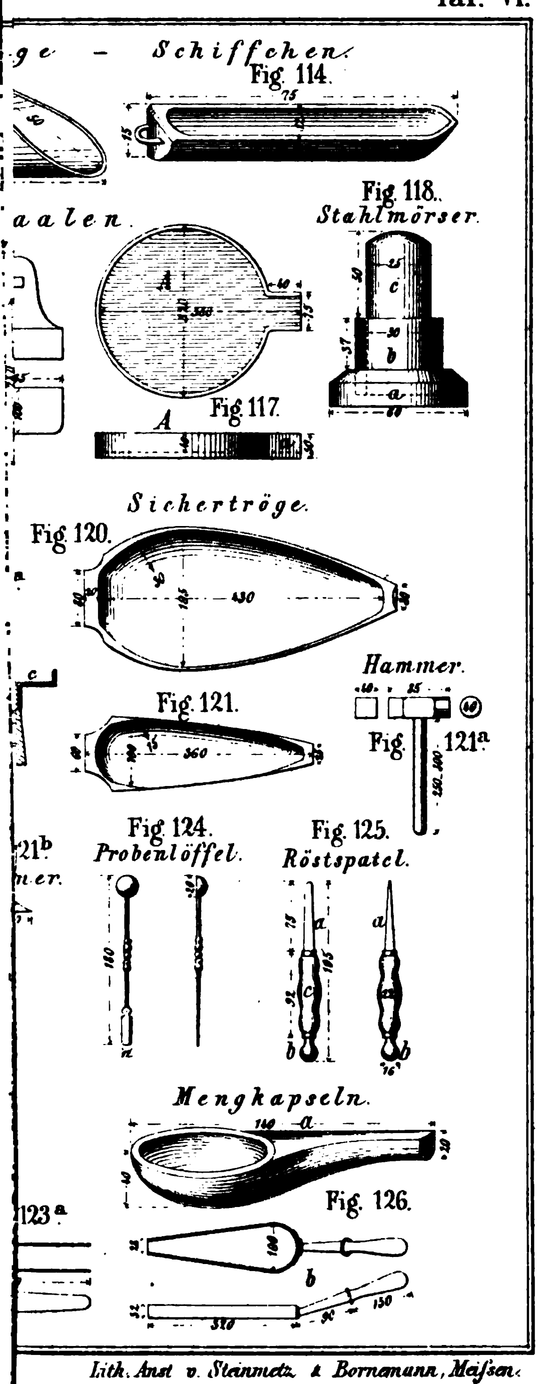
Lith. Anst. v. Steinmetz & Bornemann, Meissen.

Taf. V.



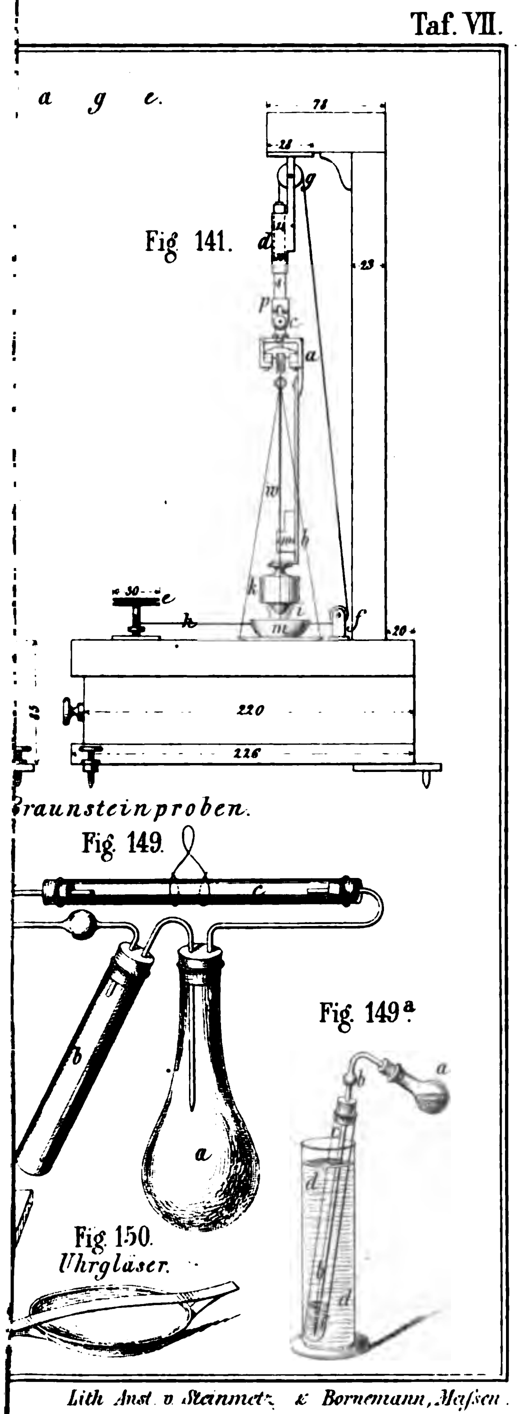
Lith. Anst. v. Stannitz & Bornemann, Meissen





Lith. Anst. v. Steinmetz & Bornemann, Meissen.

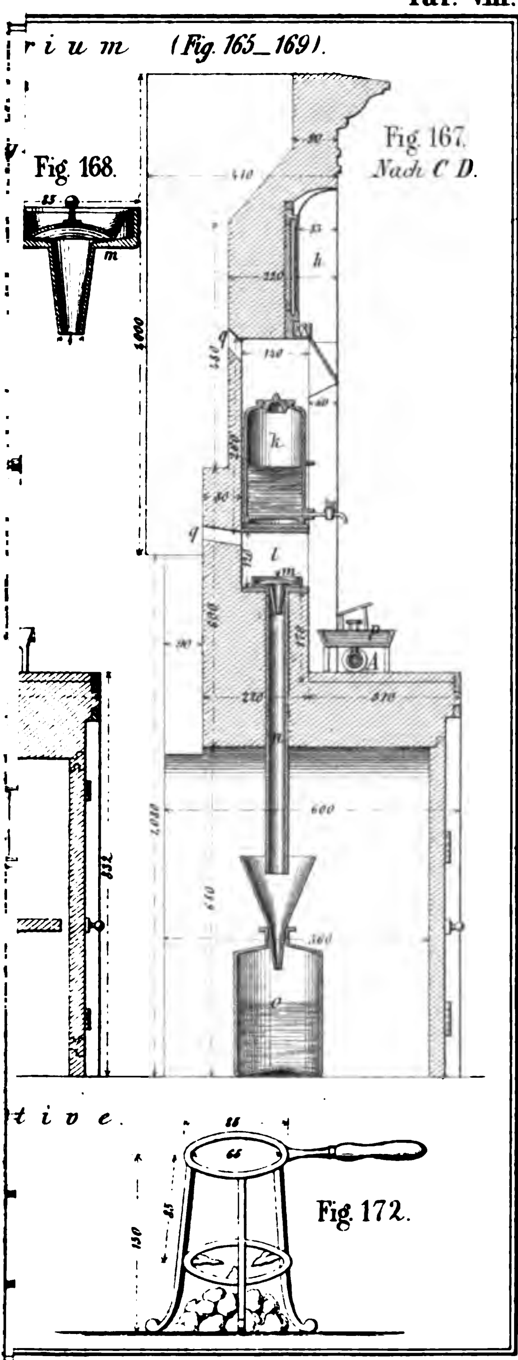
Taf. VII.



Lith. Anst. v. Steinmetz & Bornemann, Meissen.

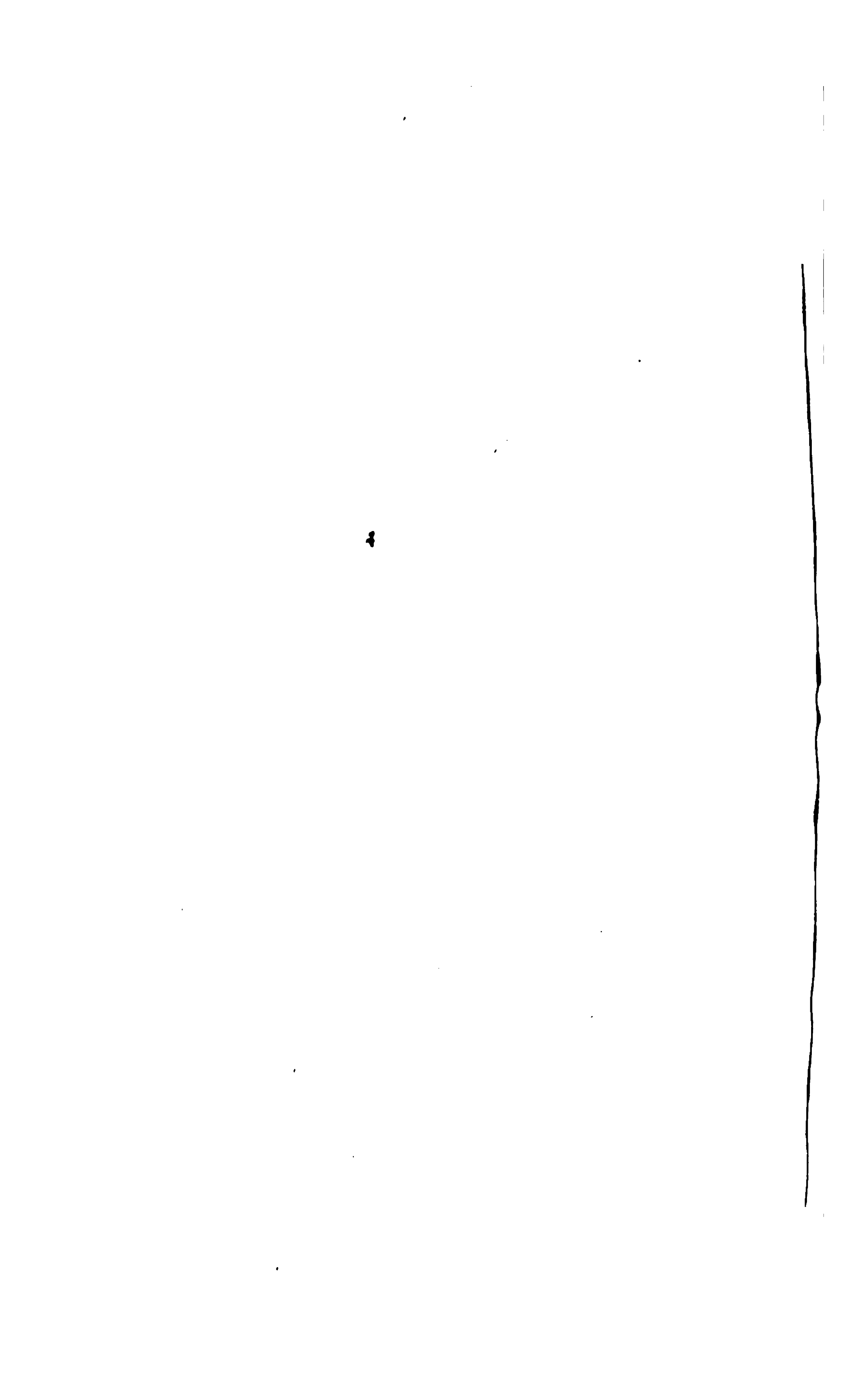
Taf. VIII.

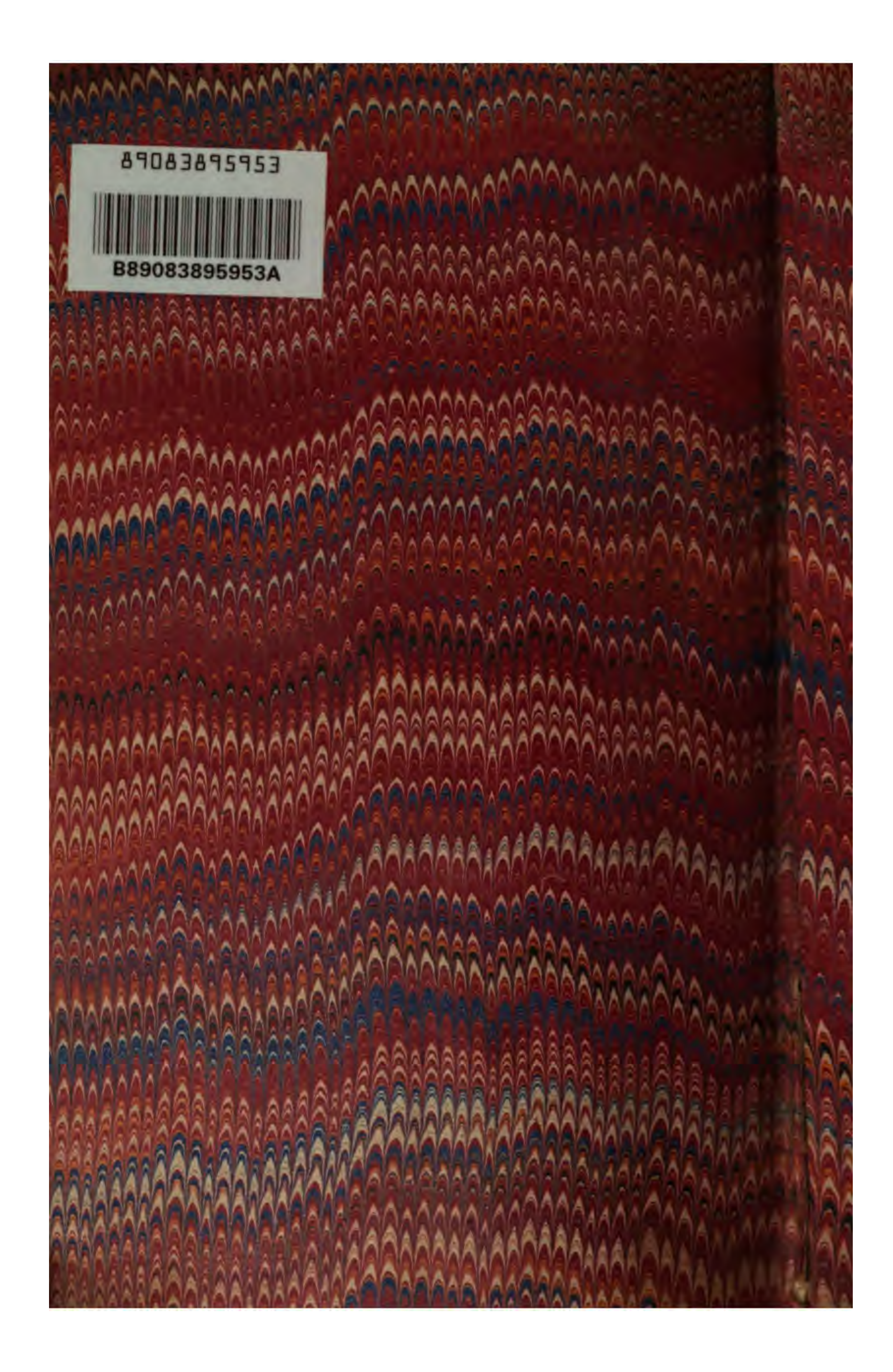
...rium (Fig. 165_169).



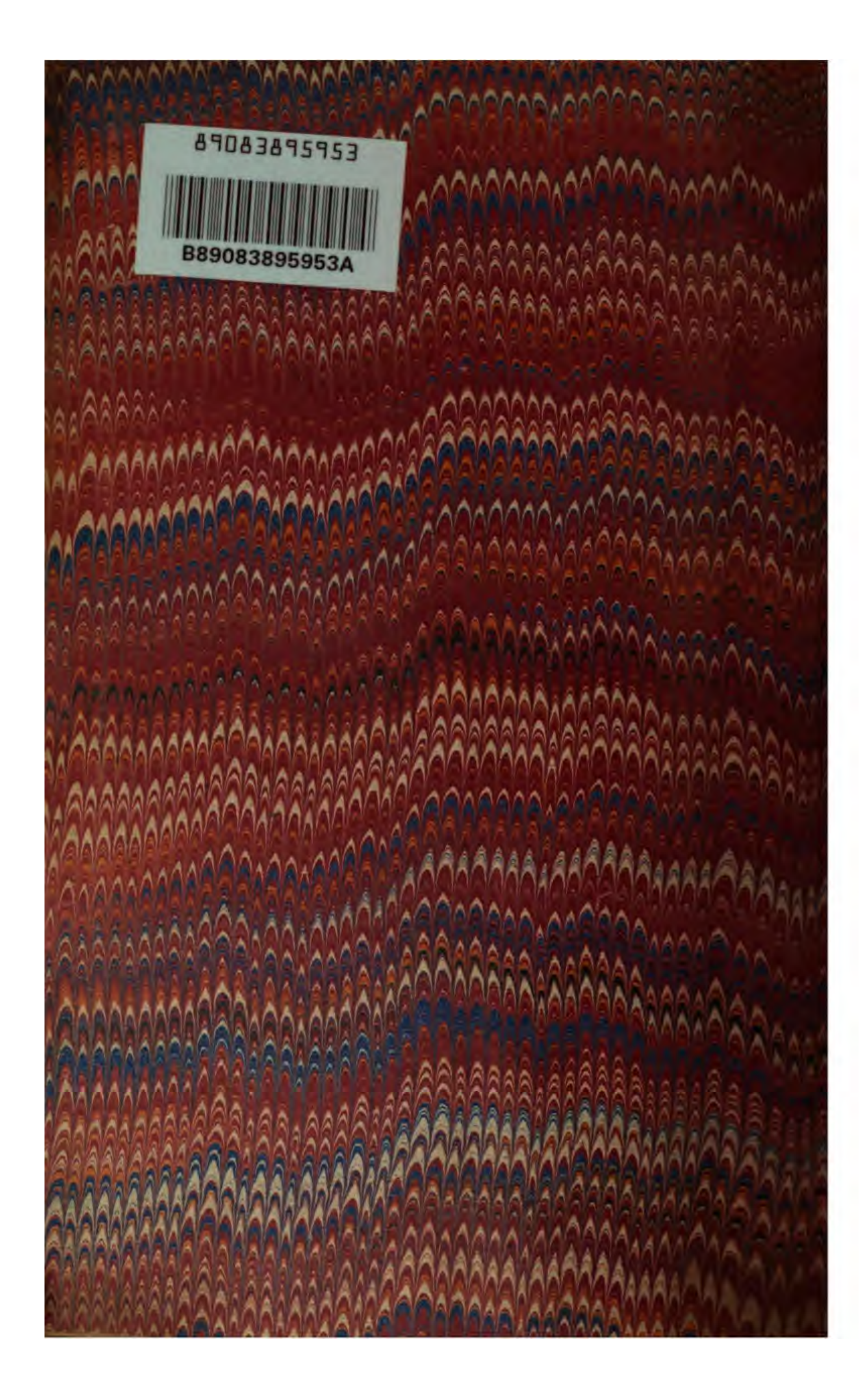
...tive.

Lith. Anst. v. Steinmetz & Bornemann, Meissen.









89083895953
B89083895953A